MICAL
RARY

DEC 15 1925

1925. No. 7—9.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 111.

SIEBENTES BIS NEUNTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und D. Dimitroff. Über α-Phenyl-β-anisolsulfonchinoline und α-Phenyl-β-phenetolsulfonchinoline 193

J. Tröger und E. Dunker. 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und einige Derivate desselben 207

J. Tröger und H. Fromm, Über den Einfluß der Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppe auf die Rektionsfähigkeit der Aldehydgruppe in Nitro- und Amidoderivaten von m-Oxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd 217

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Heinrich Pfeiffer, Zur Darstellung des Acetessiganilids 240

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt, Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 1. Mitteilung: Über das „Auftau-Schmelzdiagramm". (Experimentell bearbeitet mit Kurt Hennig und Mariette Kircheisen) 242

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

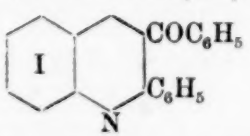
Über α-Phenyl-β-anisolsulfonchinoline und α-Phenyl-β-phenetolsulfonchinoline.

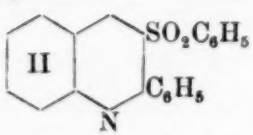
Von

J. Tröger und **D. Dimitroff.**

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Wenn bei der Friedländerschen Chinolinsynthese das Erhitzen des o-Amidobenzaldehyds mit Ketonderivaten in alkoholischer Lösung in Gegenwart von wenig Natronlauge oder Natriumäthylat nicht zum Ziele führt, hat zuweilen bloßes Erhitzen der Komponenten im Rohr ohne jede Zugabe die genannte Synthese ermöglichen lassen. So haben z. B. P. Friedländer und C. F. Goehring[1]) schwierig verlaufende Chinolinsynthesen erzwingen können. Auf demselben Wege ist J. Tröger und W. Menzel[2]) die Darstellung der β-Arylsulfon-α-phenylchinoline, J. Tröger und P. Köppen-Kastrop[3]) die Synthese von β-Arylsulfoncarbostyrilen und J. Tröger und K. v. Seelen[4]) diejenige von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen gelungen. Die letztgenannten Autoren haben sich auch mit dem Studium der von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) zuerst beschriebenen α-Phenyl-β-arylsulfonchinoline befaßt und den Nachweis erbracht, daß im Gegensatz zu dem von O. Stark[5]) beschriebenen α-Phenyl-β-benzoylchinolin (Formel I) das





α-Phenyl-β-benzolsulfonchinolin (und dessen Homologe) gegen Salzsäure bei 290° sehr beständig ist und seinen β-ständigen

[1]) Ber. **16**, 1838 (1883). [2]) Dies. Journ. [2] **103**, 188 (1921).
[3]) Dies. Journ. **104**, 355 (1922).
[4]) Dies. Journ. **105**, 208 (1922). [5]) Ber. **42**, 715 (1909).

Rest nicht verliert, während bei Verbindung (I) die Benzoylgruppe durch Schmelzen mit KOH als Benzoesäure abgespalten wird, ein Mittel, das auch Verbindungen vom Typ II unberührt läßt. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, im Anschluß an die Arbeit von J. Tröger und K. Seelen (a. a. O.) weitere Repräsentanten solcher α-Phenyl-β-arylsulfonchinoline darzustellen, um diese in ihrem Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff zu prüfen. Des weiteren sollte versucht werden, ob ein oxydativer Abbau oder der Hofmannsche Abbau bei den Jodmethylaten der genannten Verbindungen sich durchführen läßt.

Nach Claus und Nicolaysen[1]) ist α-Phenylchinolin in alkalischer Lösung durch $KMnO_4$ nur schwierig, in schwefelsaurer Lösung hingegen leicht aufzuspalten und gibt im zweiten Falle Benzoylanthranilsäure. Die α-Phenyl-β-arylsulfonchinoline hätten nun bei der Oxydation unter Eliminierung des SO_2R-Radikales gleichfalls die genannte Säure geben müssen, haben sich aber bei der Oxydation als resistent erwiesen. Nach A. Kaufmann und J. M. Plá y Janini[2]) ist α-Phenylchinolinjodmethylat beim Hofmannschen Abbau zu einer Aufspaltung im Pyridinkern fähig. Aus der Pseudobase, die hierbei entsteht, bildet sich durch den Luftsauerstoff eine Verbindung $C_{16}H_{15}NO_2$, in der Benzoyl-o-methylaminoacetophenon erkannt wurde. Bei den β-Arylsulfon-α-phenylchinolinen war über das Jodmethylat eine analoge Aufspaltung nicht zu erzielen, sondern die Einwirkung von Silberoxyd auf die entsprechenden Jodmethylate führte über die quaternäre Ammoniumbase unter Austritt von Methylalkohol zu dem ursprünglichen Chinolinderivat zurück. Während Oxydationsmittel die β-Arylsulfon-α-phenylchinoline nicht angreifen, bewirkt nascierender Wasserstoff, der in Form von Zinn und Salzsäure zur Anwendung kam, die Abspaltung des β-ständigen SO_2R-Restes in Form von Thiophenolderivaten, die aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen und durch Überführung in ihre Disulfide identifiziert werden konnten. Als zweites Spaltungsstück entsteht bei dieser Reduktion ein Tetrahydro-α-phenyl-

---

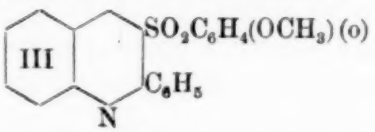
[1]) Ber. **18**, 2701 (1885).
[2]) Ber. **44**, 2670 (1911).

chinolin, das nach dem Entzinnen der sauren Reduktionsflüssigkeit als Chlorhydrat isoliert und analysiert wurde. Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Beständigkeit der Salze β-arylsulfonierter Chinolinderivate ist in der vorliegenden Arbeit auch die Beständigkeit der Salze der α-Phenyl-β-arylsulfonchinoline geprüft worden. Am hitzebeständigsten erwiesen sich die sauren Sulfate, deren Darstellung nur mit Schwefelsäure hoher Konzentration gelang. Viel weniger beständig sind die leichter zu gewinnenden Chlorhydrate. Alle Salze neigen zur hydrolytischen Spaltung und sind nur mit nicht zu stark verdünnten Säuren zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für das nachstehend beschriebene Chinolinderivat diente das von J. Tröger und O. Beck[1]) schon dargestellte o-Anisolsulfonacetophenon (Schmp. 79°).

α-Phenyl-β(o)-anisolsulfonchinolin, $C_{22}H_{17}NSO_3$ (Formel III), entsteht, wenn man vorgenanntes Keton und



o-Amidobenzaldehyd, beide in reinster Form, im Rohr 6 bis 8 Stunden auf 220° erhitzt, bis deutliche Wasseransammlung im oberen kälteren Rohrteile die Kondensation anzeigt. Der geschmolzene Rohrinhalt ist von brauner Farbe und klebrig, er wird wiederholt mit 20 prozent. Salzsäure ausgekocht. Hierbei bleibt ein Teil Keton, das sich der Umsetzung entzogen, ungelöst. Von diesem trennt man die salzsaure Lösung durch Filtrieren, engt sie ein und fällt das Chinolinderivat schließlich mit Alkali aus. Aus Alkohol wird dann die Base in gelblichen rhombischen Krystallen, die zu Schuppen vereinigt sind, gewonnen. Sie schmilzt bei 219°.

0,1150 g gaben 0,2960 g CO_2 und 0,0472 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,4	70,2 %
H	4,57	4,56 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 299 (1913).

Chlorhydrat, $C_{22}H_{17}NSO_3.HCl$. In 20prozent. Salzsäure löst sich die Base, gibt beim Verdünnen mit Wasser eine Fällung, die beim Erhitzen sich wieder löst und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in gelblich weißen Tafeln aus.

0,0920 g gaben 0,0316 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,61	8,49 %.

Im Gegensatz zu analogen bisher untersuchten Salzen ist das Chlorhydrat ziemlich hitzebeständig, es zeigte bei 105° nur eine geringe Abnahme (0,0007 g auf 0,0254 g Salz), vertrug auch noch Erhitzen auf 160°.

Nitrat, $C_{22}H_{17}NSO_3.HNO_3$. Dieses Salz scheidet sich aus der Lösung der Base in 20prozent. Salpetersäure erst nach dem Verdünnen mit Wasser aus und bildet längliche Tafeln.

0,0814 g gaben 4,6 ccm N bei 24° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,39	6,51 %.

Bei 105° verlor das Nitrat 12,7 % an Gewicht, Erhitzen auf 150° zeigte keine weitere Gewichtsabnahme. Die Abspaltung der ganzen Salpetersäure würde eine Gewichtsabnahme von 14,4 % verlangen.

Saures Sulfat, $C_{22}H_{17}NSO_3.H_2SO_4$. Dieses Salz erhält man durch Lösen der Base in 40prozent. Schwefelsäure und nachträgliches Verdünnen mit verdünnter Säure als gelbliche, tafelförmige Krystalle, die man auf der Tonplatte von anhängender Flüssigkeit befreien muß. Bestimmt wurde bei der Analyse nur die angelagerte Schwefelsäure.

0,1176 g gaben 0,0586 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	20,72	20,93 %.

Beim Erhitzen des Sulfates auf 105° und schließlich auf 160° konnte eine Abnahme nicht festgestellt werden.

Oxydations- und Reduktionsversuche mit α-Phenyl-β(o)-anisolsulfonchinolin. Die Oxydation, die mit $KMnO_4$ bei α-Phenylchinolin, wie schon in der Einleitung erwähnt, Benzoylanthranilsäure gibt, führte weder das α-Phenyl-β(o)-anisolsulfonchinolin, noch die später zu besprechende

p-Anisolverbindung in ein faßbares Oxydationsprodukt über. Zur Ausführung der Reduktion wurde das Chinolinderivat in rauchender Salzsäure gelöst und nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure und Zinn unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Es beginnt sehr bald eine stürmische Wasserstoffentwicklung und mit den Wasserdämpfen geht das gebildete o-Thioguajacol, $C_6H_4(OCH_3)SH$, über. Das bereits bekannte ölige Mercaptan wurde in Äther aufgenommen, dann dem Äther mit Natronlauge entzogen und durch Eintragen von gepulvertem Jod in die alkalische Lösung das gleichfalls schon bekannte, bei 120° schmelzende Disulfid $(C_6H_4(OCH_3)S)_2$ erhalten. Der β-ständige Anisolsulfonrest war also durch den nascierenden Wasserstoff als Thioguajacol abgespalten. Um den zweiten bei der reduzierenden Spaltung entstehenden Bestandteil zu fassen, eignet sich die Wasserdampfdestillation aus der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit nicht, da hierbei kein flüchtiger Anteil überging. Es wurde deshalb die saure Flüssigkeit entzinnt, das Filtrat vom Schwefelzinn eingeengt und zwecks Fällung eines Platinsalzes Platinchlorid zu der konzentrierten salzsauren Lösung gegeben. Eine Fällung erfolgte hierbei jedoch nicht, während nach einiger Zeit die Lösung fast rein weiße Krystalle abschied, in denen nicht das gewünschte Platinsalz, sondern nur ein Chlorhydrat[1]) vorlag. Schon die Farbe des Salzes sprach gegen ein Platinsalz, desgleichen der Umstand, daß die Verbindung nach Dennstedt restlos verbrannte, ohne im Schiffchen den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Wenn die Analysen auch manches zu wünschen übrig lassen, so dürfte es doch als ziemlich sicher anzunehmen sein, daß es sich in dem analysierten Salze um das Chlorhydrat des Tetrahydro-α-phenylchinolins handelt.

I. 0,0707 g gaben 0,1884 g CO_2 und 0,0437 g H_2O.
II. 0,0614 g „ 0,1642 g CO_2 „ 0,0406 g H_2O.

---

[1]) Die abnorme Erscheinung, daß im vorliegenden Falle das Chlorhydrat und nicht das Platindoppelsalz entstanden ist, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Darstellung des Platindoppelsalzes vom Tetrahydrochinaldin (vgl. Tröger u. Brohm) gleichfalls Schwierigkeiten bot, so daß sehr oft Gemische von Chlorhydrat und Platinsalz resultierten und die Reinheit immer erst unter dem Mikroskop festgestellt werden mußte.

α-Phenylchinolinchlorhydrat, $C_{15}H_{11}N.HCl$, verlangt C = 74,53 und H = 5,0 %; Tetrahydro-α-phenylchinolinchlorhydrat, $C_{15}H_{15}N.HCl$, C = 73,32 und H = 6,57 %.

Gef.: I. C = 72,69 H = 6,86 %
„ II. C = 72,94 H = (7,4) „ .

Da β-Anisol- und Phenetolsulfonchinaldine bei der reduzierenden Spaltung neben den Mercaptanen stets Tetrahydrochinaldin liefern, so darf man wohl auch im vorliegenden Falle mit einer Hydrierung des α-Phenylchinolins rechnen.

Jodmethylat des α-Phenyl-β(o)-anisolsulfonchinolins, $C_{22}H_{17}NSO_3.CH_3J$, wird beim mehrstündigen Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhalten. Der Rohrinhalt wird durch Abdampfen vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Beim längeren Stehen schied die alkoholische Lösung tiefrote, sechsseitige kleine Prismen vom Schmp. 206—208° ab.

0,1064 g gaben 0,0484 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	24,55	24,59 %.

Die Einwirkung von Silberoxyd auf dieses Jodmethylat erfolgte in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Das Filtrat vom gebildeten Jodsilber, welches hellgelb gefärbt war und smaragdgrüne Fluorescenz zeigte, schied beim Erkalten das α-Phenyl-β(o)-anisolsulfonchinolin ab. Es war somit keine Aufspaltung des Pyridinkerns eingetreten, sondern die aus dem Jodmethylat mit Silberoxyd entstehende quaternäre Ammoniumbase ist in Methylalkohol und die Chinolinbase zerfallen.

Als Ausgangsmaterial für das α-Phenyl-β(p)-anisolsulfonchinolin war das bisher noch unbekannte p-Anisolsulfonacetophenon erforderlich.

p-Anisolsulfonacetophenon, $(OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COC_6H_5$, erhält man beim Erhitzen von ω-Bromacetophenon mit p-anisolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung. Das Sulfinat, von dem man einen geringen Überschuß anwendet, wurde nach der Landsbergerschen Methode (vgl. Lassar-Cohn) bereitet. Aus Alkohol krystallisiert das Keton in weißen, seideglänzenden, zu einer filzigen Masse verflochtenen Nadeln, die bei 110° schmelzen.

0,1102 g gaben 0,2517 g CO_2, 0,0460 g H_2O und 0,0891 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,05	62,29 %
H	4,86	4,63 „
S	11,05	11,10 „ .

Oxim, $C_{15}H_{15}SO_4N$, in alkoholisch-wäßriger Lösung aus dem Keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda zunächst nach dem Abdampfen des Lösungsmittels als zäher Rückstand gewonnen. Nach dem öfteren Durchkneten mit Wasser, aus Alkohol krystallisiert, bildet das Oxim farblose, bei 134° schmelzende Prismen.

I. 0,1106 g gaben 0,2398 g CO_2, 0,0494 g H_2O u. 0,0849 g $BaSO_4$.
II. 0,1552 g „ 6,6 ccm N bei 16° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	59,01	59,12	— %
H	4,95	4,96	— „
S	10,5	10,54	— „
N	4,59	—	4,96 „ .

Phenylhydrazon, $C_{21}H_{20}N_2SO_3$, aus der Base mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natrium in alkoholischer Lösung bereitet. Aus reinem sowie verdünntem Alkohol nur in drusenartigen Gebilden, nicht in wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 138° erhalten.

0,0894 g gaben 5,5 ccm N bei 18° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,37	7,31 %.

α-Phenyl-β(p)-anisolsulfonchinolin, $C_{22}H_{17}NSO_3$. Als das vorgenannte Keton mit o-Amidobenzaldehyd mehrere Stunden im Rohr im Luftbade auf 190—205° erhitzt wurde, bildete der Rohrinhalt eine bräunliche Schmelze und in dem oberen Rohrende war deutlich das abgespaltene Wasser zu bemerken. Durch Auskochen des Rohrinhaltes mit 18 prozent. Salzsäure resultierte eine orangerote Lösung, in der nicht in Reaktion getretenes Keton suspendiert war. Von diesem durch Filtrieren getrennt, gab die beim Einengen hellgelb werdende salzsaure Lösung mit Natronlauge die Chinolinbase als weiße Fällung, die, aus viel Alkohol krystallisiert, den Schmp. 187° zeigte.

I. 0,0982 g gaben 0,2532 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.
II. 0,0942 g „ 3,1 ccm N bei 21° und 770 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	70,4	70,33	— %
H	4,57	4,78	— „
N	3,74	—	3,87 „ .

Chlorhydrat, $C_{22}H_{17}NSO_3.HCl$. Scheidet sich aus der gelblich gefärbten Lösung der Base in 18 prozent. heißer Salzsäure beim Erkalten in farblosen Nadeln ab. Konzentrierte Salzsäure löst die Base sehr leicht auf, verdünnte Salzsäure sehr schwer.

0,0726 g gaben 0,0258 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,62	8,80 %.

Als das exsiccatortrockene Salz erst bei 105°, dann schließlich bis 155° erhitzt wurde, trat eine stetige Gewichtsabnahme ein, die weit größer war, als die Abspaltung von 1 Mol. HCl fordert: 0,0296 g Salz (exsiccatortrocken), blieb bis 105° beständig, verlor bei 125° 11,5%, bei 135° 17,5%, bei 155° war eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr festzustellen. Es muß hier eine tiefergehende Zersetzung eingetreten sein, da bei der Abspaltung von 1 Mol. HCl der Gewichtsverlust etwa 9%, bei einer gleichzeitigen Entmethylierung der Verlust etwa 12% betragen würde.

Nitrat, $C_{22}H_{17}NSO_3.HNO_3$. In verdünnter Salpetersäure löste sich die Base kaum, in mäßig konzentrierter Säure dagegen beim längeren Kochen. Aus einer solchen Lösung schied sich das Nitrat beim Erkalten in farblosen Prismen ab.

0,1180 g gaben 6,45 ccm N bei 15° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,39	6,45 %.

Als das exsiccatortrockene Nitrat auf 105° erhitzt wurde, war auffallender Weise eine Abnahme nicht festzustellen, bei 110° trat Schmelzen und ein Gewichtsverlust von 12% ein, bei 145° ein Verlust von 15,7%, also weit mehr als der Abspaltung von 1 Mol. HNO_3 (14,3%) entsprechen würde. Es scheint demnach, analog dem Chlorhydrat, das Nitrat eine tiefergehende Zersetzung zu erfahren.

Saures Sulfat, $C_{22}H_{17}NSO_3.H_2SO_4$. In verdünnter Schwefelsäure ist die Base unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte löslich. Setzt man zu der letztgenannten Lösung vorsichtig nach und nach verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das Sulfat in farblosen Krystallen ab, die aus feinen Nadeln bestehen. Die Krystalle wurden gesammelt und von anhängender Flüssigkeit mittels Tonplatte befreit. Daß beim Lösen in der konzentrierten Säure keine Sulfonierung eingetreten, sondern nur eine Sulfatbildung erfolgt war, lehrte die Digestion mit Soda, die zu der bei 187° schmelzenden Chinolinbase zurückführte. Bei 105—108° war das Sulfat beständig, Gewichtsabnahme trat erst bei 170° ein. Bestimmt wurde in nachstehender Analyse nur die angelagerte Schwefelsäure.

0,1014 g gaben 0,0509 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	20,72	21,09 %.

Oxydations- und Reduktionsversuche mit α-Phenyl-β(p)-anisolsulfonchinolin. Auch hier bot die Oxydation große Schwierigkeiten, da in ziemlich konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit festem $KMnO_4$ gearbeitet werden mußte. Bei dieser energischen Einwirkung schien allerdings eine Reaktion einzutreten, da dem Braunsteinniederschlage sich mit Soda ein saures Produkt in sehr geringer Menge entziehen ließ. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure lieferte bei der Wasserdampfdestillation das feste, in der Wärme leicht schmelzende p-Thioguajacol, $C_6H_4(OCH_3)SH$, das bei der Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung in das bereits bekannte Disulfid, $(C_6H_4(OCH_3)S)_2$, vom Schmp. 44—45° überging. Als zweites Spaltungsprodukt entstand auch hier das Tetrahydro-α-phenylchinolin.

Jodmethylat des α-Phenyl-β(p)-anisolsulfonchinolins, $C_{22}H_{17}NSO_3.CH_3J$. Analog der o-Verbindung gewonnen, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol orangegelbe, schön ausgebildete Nadeln vom Schmp. 133—135°.

0,1548 g gaben 0,0709 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	24,55	24,76 %.

Die Umsetzung dieses Jodmethylates mit feuchtem Silberoxyd in alkoholischer Lösung führte zum α-Phenyl-β(p)-anisolsulfonchinolin zurück. Im Anschluß an die Anisolreihe sind weitere Versuche in der Phenetolreihe durchgeführt. Hierzu war das bisher noch unbekannte o-Phenetolsulfonacetophenon noch darzustellen.

o-Phenetolsulfonacetophenon, (o) $(OC_2H_5)C_6H_4SO_2 \cdot CH_2COC_6H_5$, aus ω-Bromacetophenon und o-phenetolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung bereitet, bildet es zunächst ein öliges, aber fest werdendes Produkt und krystallisiert aus Alkohol in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 99°.

0,1196 g gaben 0,2762 g CO_2, 0,0578 g H_2O und 0,0900 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,16	62,99 %
H	5,26	5,36 „
S	10,33	10,48 „ .

Oxim, $C_{16}H_{17}NSO_4$, in der üblichen Weise bereitet, bildet es zunächst ein öliges Produkt, das beim Verreiben mit Wasser zäh wird und beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung Warzen bzw. Krystalldrusen vom Schmp. 129° liefert:

I. 0,1374 g gaben 0,3027 g CO_2, 0,0652 g H_2O und 0,1011 g $BaSO_3$.
II. 0,1236 g „ 4,75 ccm N bei 18° und 744 mm.

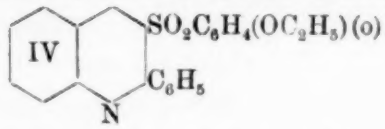
	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	60,19	60,18	— %
H	5,33	5,27	— „
S	10,03	10,08	— „
N	4,39	—	4,41 „ .

Phenylhydrazon, $C_{22}H_{22}N_2SO_3$, in der üblichen Weise bereitet und aus wenig Eisessig krystallisiert, bildet es gelblich gefärbte, rhombische Blättchen vom Schmp. 177°.

I. 0,1249 g gaben 0,3062 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.
II. 0,1224 g „ 7,6 ccm N bei 20° und 767 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	67,00	66,96	— %
H	5,58	5,68	— „
N	7,11	—	7,17 „ .

α-Phenyl-β(o)-phenetolsulfonchinolin, $C_{23}H_{19}NSO_3$ (Formel IV) wird erhalten, wenn man o-Amidobenzaldehyd und



o-Phenetolsulfonacetophenon im Rohr mehrere Stunden auf 180—200° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine dunkelgelbe geschmolzene Masse, die durch Lösen in heißer konzentrierter Salzsäure von nicht in Reaktion getretenem Keton getrennt wurde. Die filtrierte salzsaure Lösung gab mit Natronlauge einen gelblichen Niederschlag, der, aus Alkohol krystallisiert, gelblich weiße Prismen vom Schmp. 174—175° lieferte.

I. 0,0690 g gaben 0,1792 g CO_2 und 0,0286 g H_2O.
II. 0,1040 g „ 3,45 ccm N bei 19° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	70,95	70,83	— %
H	4,92	4,64	— „
N	3,60	—	3,77 „.

Chlorhydrat, $C_{23}H_{19}NSO_3.HCl$. Die vorgenannte Base löst sich beim Erwärmen mit 18 prozent. Salzsäure glatt auf und aus der Lösung schied sich beim Erkalten das Chlorhydrat in farblosen, rhombischen Plättchen aus.

0,1142 g gaben 0,0417 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,33	8,32 %.

Ungewöhnlich ist bei diesem Salze, daß es bei 105° keine Salzsäure verliert. Eine Abnahme stellt man erst bei 130 bis 145° fest. Bei 130° betrug der Verlust 4,1%, bei 145° etwa 4,6%. Es war bei dieser erhöhten Temperatur kaum die Hälfte der angelagerten Salzsäure verloren gegangen. Dies ist um so merkwürdiger, als das Chlorhydrat der entsprechenden p-Anisolverbindung bei 125° einen Verlust von 11,5% und bei 135° einen solchen von 17,5% zeigte.

Nitrat, $C_{23}H_{19}NSO_3.HNO_3$. Wird aus der heißen Lösung der Base in 20 prozent. Salpetersäure beim Erkalten in oktaedrischen Krystallen abgeschieden.

0,0386 g gaben 2,05 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,19	6,20 %.

Bei 105° zeigte das Nitrat keine Abnahme, bei 110° schmolz es, bei 145° hatte es 18% an Gewicht verloren, mehr als der angelagerten Salpetersäure entspricht, es muß deshalb eine tiefergreifende Zersetzung eingetreten sein.

Saures Sulfat, $C_{23}H_{19}NSO_3 . H_2SO_4$. In verdünnter Schwefelsäure ist die Base nicht löslich, löst sich aber in 40 prozent. Schwefelsäure und scheidet nach Zusatz von verdünnter Säure aus der Lösung beim Stehen das Salz in rhombenförmigen Plättchen von verschiedener Größe aus.

0,1308 g gaben 0,0626 g $BaSO_4$.

Berechnet für angelagerte		Gefunden:
H_2SO_4	20,12	20,10%.

Bei 110° und auch bei 145° zeigte das Salz keine Gewichtsabnahme, eine solche machte sich erst bei 170° bemerkbar.

Oxydations- und Reduktionsversuche des α-Phenyl-β(o)-phenetolsulfonchinolins. Die Oxydation mußte auch hier in ziemlich starker schwefelsaurer Lösung mit festem Kaliumpermanganat durchgeführt werden, führte aber nur zu Spuren einer sauren Substanz, die mit Soda dem Braunsteinniederschlage zu entziehen waren. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde analog den früheren Versuchen durchgeführt. Aus saurer Lösung ließ sich mit Wasserdampf das o-Äthoxythiophenol, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$, abblasen, das als festes Produkt überging und durch sein bei 89—90° schmelzendes Disulfid, $(C_6H_4(OC_2H_5)S)_2$, identifiziert wurde. Aus der entzinnten Reduktionsflüssigkeit läßt sich das Tetrahydro-α-phenylchinolin isolieren.

Jodmethylat des α-Phenyl-β(o)-phenetolsulfonchinolins, $C_{23}H_{19}NSO_3 . CH_3J$. Wie üblich bereitet, bildet es nach dem Krystallisieren aus Alkohol goldgelbe, derbe Prismen vom Schmp. 122°.

0,1294 g gaben 0,0574 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	23,90	23,98%.

Bei diesem Jodmethylate ist wegen Mangel an der schwierig zu beschaffenden Base der Hofmannsche Abbau unterblieben, da anzunehmen war, daß auch analog den Ver-

suchen in der Anisolreihe man zu der Ausgangsbase zurückgelangen würde.

α-Phenyl-β(p)-phenetolsulfonchinolin, $C_{23}H_{19}NSO_3$. Wird aus dem von J. Tröger und O. Beck (a. a. O.) schon beschriebenen p-Phenetolsulfonacetophenon (Schmp. 130°) und o-Amidobenzaldehyd erhalten, wenn man diese Komponenten etwa 10 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde erst mit heißem Wasser ausgekocht, um nicht in Reaktion getretenen Aldehyd zu entfernen, der Rückstand hierauf mit heißer 20 prozent. Salzsäure behandelt, nicht gelöstes Keton durch Filtrieren getrennt und die Base schließlich aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge gefällt. Aus Alkohol krystallisiert die Chinolinbase in langen weißen Prismen vom Schmp. 153—154°.

0,0717 g gaben 0,1858 g CO_2 und 0,0331 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,95	70,67 %
H	4,92	5,13 „ .

Chlorhydrat, $C_{23}H_{19}NSO_3.HCl$, dasselbe scheidet sich aus der Lösung der Base in 15 prozent. Salzsäure in farblosen, langen Nadeln ab.

0,1890 g gaben 0,0641 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,33	8,39 % .

Dieses Chlorhydrat ist wieder weniger hitzebeständig, bei 105° verliert es 11,4%, bei 160° etwa 12%. Der Gewichtsverlust ist größer als einem Molekül angelagerter Salzsäure entspricht, ist vielleicht durch eine gleichzeitige Entäthylierung zu erklären.

Nitrat, $C_{23}H_{19}NSO_3.HNO_3$. Das Salz scheidet sich in farblosen, prismatischen Nadeln aus der Lösung der Base in 15 prozent. Salpetersäure ab.

0,1005 g gaben 5,55 ccm N bei 24° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,19	6,36 % .

Bei 105° verlor das Nitrat 13,8%, bei 150° 15,8% zwischen 130 und 140° schmolz es, bei 105° entspricht der Verlust etwa 1 Mol. HNO_3, bei 150° scheint hingegen eine tiefergreifende Zersetzung vor sich zu gehen.

Saures Sulfat, $C_{23}H_{19}NSO_3.H_2SO_4$. Aus einer Lösung der Base in 30 prozent. Schwefelsäure schied sich das Salz beim längeren Stehen in farblosen Krystallen ab.

0,1485 g gaben 0,0716 g $BaSO_4$.

Berechnet für angelagerte:		Gefunden:
H_2SO_4	20,12	20,25 %.

Bei 105° ist das Sulfat beständig, bei 130° verlor es 5,3% an Gewicht. Die Reduktion des α-Phenyl-β(p)-phenetolsulfonchinolins, entsprechend den früheren Versuchen durchgeführt, gab neben dem Tetrahydro-α-phenylchinolin das p-Äthoxythiophenol, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$, das durch die Überführung in das bei 48—49° schmelzende Disulfid identifiziert wurde.

Jodmethylat des α-Phenyl-β(p)-phenetolsulfonchinolins, $C_{23}H_{19}NSO_3.CH_3J$, schöne, tiefrote Prismen. Schmp. 169—170°.

0,0982 g gaben 0,0436 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	23,90	24,00 %.

Mit Silberoxyd wurde auch dieses Jodmethylat nicht umgesetzt, da nach früheren Versuchen nur mit der Zurückgewinnung der Base zu rechnen war.

2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und einige Derivate desselben.

Von

J. Tröger und **E. Dunker.**

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Die ersten Versuche, einen mononitrierten m-Oxybenzaldehyd zu reduzieren, liegen von F. Tiemann und R. Ludwig[1]) vor, die sowohl ihr α-Nitroprodukt (den heutigen 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd) als auch ihr β-Nitroprodukt (den heutigen 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd) zu reduzieren versuchten, um daran anschließend über die Diazoniumsalze NO_2 durch OH zu ersetzen. Bei dem α-Körper führten die genannten Prozesse, bei denen die Amidoverbindungen selbst nicht isoliert sind, nur zu harzigen, undefinierbaren Verbindungen, während bei dem β-Körper der Vorgang etwas glatter verlief. Ganz neuerdings ist nun von H. H. Hodgson und H. Greensmith Beard[2]) gelegentlich der Darstellung von Bromderivaten des m-Oxybenzaldehydes die Reduktion des 4-, 6- und 2-Nitro-m-oxy- bzw. m-methoxybenzaldehydes ausgeführt worden. Bei den Nitroderivaten des Oxyaldehydes haben Vff. sich des Natriumhydrosulfites, bei den Nitroderivaten des Methoxybenzaldehydes des Na_2S_2 bedient. Im ersteren Falle sind andere Reduktionsmittel am nitrierten Oxyaldehyd und seinen Derivaten erfolglos versucht, das Hydrosulfit hat scheinbar auch zu mangelhaften Ausbeuten geführt, die Amidoaldehyde sind selbst nicht isoliert, sondern in Lösung gleich zu weiteren Umsetzungen gebraucht worden. Besser scheint die Reduktion der nitrierten m-Methoxybenzaldehyde den genannten Autoren gelungen zu sein, doch haben sie auch hier nicht die freien Amido-m-methoxybenzaldehyde, sondern nur deren Sulfate isoliert. Daß durch

[1]) Ber. **15**, 2052 (1882).

[2]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 875 (1925).

Anwendung der $NaHSO_3$-Verbindung sowohl der 2- als auch der 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit Ferrosulfat und Soda sich zu den entsprechenden Amido-m-methoxybenzaldehyden reduzieren lassen, ist sowohl durch die vorliegende Arbeit als auch durch die in diesem Journal erschienene Arbeit von J. Tröger und H. Fromm[1]) zu ersehen. Die englischen Autoren haben besonders bei den nitrierten Oxyaldehyden die Reduktion sich dadurch erschwert, daß sie die Aldehyde in wäßriger Suspension anwandten, ein Fall, der auch bei Darstellung des m-Amidobenzaldehydes aus m-Nitrobenzaldehyd schon Berücksichtigung gefunden hat und dadurch vermieden wird, daß man den m-Nitrobenzaldehyd in Form seiner $NaHSO_3$-Verbindung reduziert. Merkwürdig ist, daß von den beiden isomeren Aldehyden, die beide NO_2 in Orthostellung enthalten, dem 1,2,3-Nitromethoxybenzaldehyd (Schmp. 102°) und dem 1,6,3-Nitromethoxybenzaldehyd (Schmp. 83°), dessen Reduktion in der Arbeit von J. Tröger und H. Fromm (a. a. O.) besprochen ist, das Reduktionsprodukt des Aldehydes vom Schmp. 102° sehr leicht rein und in relativ guter Ausbeute (höchste Ausbeute bisher 84 %) analysenrein erhalten wird, während der aus dem bei 83° schmelzenden Aldehyd gewonnene Amidoaldehyd sich als solcher nicht isolieren ließ, da er nach Abdunsten des Lösungsmittels kein zur Analyse verwendbares Produkt liefert. Daß aber auch dieser 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd bei vorgenanntem Reduktionsverfahren entsteht, lehrten die Analysen seines Chlorhydrates, seines Phenylhydrazons und einiger Kondensationsprodukte mit Arylsulfonacetonitrilen. Der 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd ist ebenso wie der in dieser Arbeit beschriebene 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in reiner Form bekannt und zwar als ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger, in heißem Wasser löslicher krystallinischer Körper von E. Khotinsky und W. Jacopson Jacopmann[2]) aus dem 4-Nitro-m-kresolmethyläther durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge und Schwefel erhalten worden. Was nun den öligen 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd betrifft, so zeigt derselbe ein außergewöhnliches Reaktionsvermögen.

---

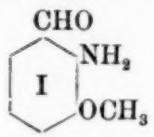
[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **111**, 230 (1925).

[2]) Ber. **42**, 3097 (1909).

Dies wird einerseits durch die von J. Tröger und H. Fromm erzielten Kondensationen mit Arylsulfonacetonitrilen, andererseits durch Kondensationsversuche bewiesen, über die zum Teil im nachstehenden, zum Teil in später erscheinenden Mitteilungen berichtet werden soll.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 2-Amino-3-methoxybenzaldehydes, $C_8H_9NO_2$ (Formel I). Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Verbindung diente m-Oxybenzaldehyd, der, anfangs selbst bereitet, später als technisches Produkt bezogen wurde. Die Nitrierung des Methyläthers geschah ebenso wie die Trennung der hierbei entstehenden drei isomeren Mononitro-m-methoxybenzaldehyde nach dem Verfahren von Fr. Rieche.[1]) Von diesen drei Isomeren sind bisher Reduktionsversuche mit dem vicinalen Mononitroderivat (1,2,3, Schmp. 102°) nicht versucht, bei den anderen beiden Isomeren haben F. Tiemann und R. Ludwig[2]) eine Amidierung und anschließende Diazotierung versucht, sind hierbei aber nicht zu brauchbaren Oxymethoxyaldehydpräparaten gelangt. Die erwähnten Versuche sind nur kurz besprochen und es ist nicht einmal des Reduktionsmittels Erwähnung getan. Unsere ersten Versuche, bei denen wir mit Zinnchlorür die Umwandlung der Nitrogruppe in die Amidogruppe erreichen wollten, haben zu einem positiven Ergebnis nicht geführt. Diese Reduktion gelang erst, als wir als Reduktionsmittel Ferrosulfat und kohlensaures Natrium benutzten und den v(o)-Nitro-m-methoxybenzaldehyd in Form seiner $NaHSO_3$-Verbindung anwandten. Die von uns benutzte Methode wurde wie folgt ausgeführt: 1,8 g des genannten Aldehydes wurden in 30 ccm Wasser und einer zur Lösung ausreichenden Menge Natriumbisulfit gelöst, diese



[1]) Ber. **22**, 2347 (1889).
[2]) Ber. **15**, 2052 (1882).

Lösung zu einer siedenden Lösung von 15 g Ferrosulfat in 150 ccm Wasser gegeben und zu dem siedenden Gemisch eine Natriumcarbonatlösung unter häufigem guten Schütteln bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion zugefügt. Es ist ratsam, ein nicht zu stark oxydiertes Ferrosulfat anzuwenden und eventuelle geringe Beimengungen von basischem Ferrisulfat durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zum Wasser in Lösung zu bringen. Ist die erwähnte alkalische Reaktion auf Zusatz von Natriumcarbonat erreicht, so hält man das Gemisch noch einige Zeit unter häufigem guten Schütteln im Kochen, trennt dann das Eisenhydroxyd durch Filtrieren von der siedend heißen, wäßrigen Lösung und zieht den Niederschlag noch wiederholt mit siedendem Wasser aus. Man gewinnt so eine gelbgrüne bzw. gelb gefärbte Lösung, die beim Erkalten sich infolge Abscheidung von kleinen Öltröpfchen trübt. Nach dem Erkalten entzieht man dieser wäßrigen Lösung sowie auch dem Niederschlage durch Ausäthern den öligen Aldehyd, trocknet die ätherische Lösung mit festem Chlorcalcium, destilliert aus der filtrierten Lösung den Äther ab und beseitigt aus dem öligen Rückstande die letzten Anteile Äther durch Erhitzen unter gleichzeitigem Evakuieren. Auf diese Weise wird der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd als dickflüssiges, rotbraunes Öl erhalten. Die Analyse beweist, daß die gewünschte Verbindung vorliegt. Die günstigste Ausbeute, die nach diesem Verfahren erzielt wurde, betrug 84% der Theorie.

0,2044 g gaben 0,4792 g CO_2 und 0,1144 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,60	63,96 %
H	6,01	6,26 „ .

Mit Wasserdampf ist der Aldehyd nicht flüchtig, er besitzt basische Eigenschaften, doch ist die Darstellung eines einwandfreien krystallinischen Chlorhydrates oder Platindoppelsalzes nicht geglückt. Es sind deshalb zur Charakterisierung des Aldehydes ein Oxim, Semicarbazon und ein Phenylhydrazon bereitet worden.

Oxim, $(OCH_3)(NH_2)C_6H_3.CH(NOH)$. Der in Alkohol gelöste Amidoaldehyd wurde nach Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda, beide in wenig Wasser gelöst, einige Stunden auf

dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten hatte sich das Oxim in großen Nadeln abgeschieden, es wurde, aus verdünntem Alkohol gereinigt, in langen weißen Nadeln vom Schmp. 142° erhalten: In reinem Alkohol ist das Oxim sehr leicht löslich.

I. 0,1192 g gaben 0,2518 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.
II. 0,1034 g „ 15,2 ccm N bei 22° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	57,83	57,61	— %
H	5,93	6,56	— „
N	16,88	—	16,94 „.

Semicarbazon, $(OCH_3)(NH_2)C_6H_3CH{:}N.NHCONH_2$. Dasselbe wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung aus dem Amidoaldehyd, Semicarbazidchlorhydrat und essigsaurem Natrium als gelbe Masse gewonnen, die, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, gelbe lange Nadeln vom Schmp. 223° lieferte.

0,1052 g gaben 24 ccm N bei 18° und 777 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	26,93	27,36 %.

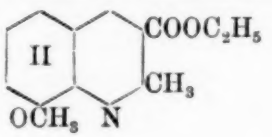
Phenylhydrazon, $(OCH_3)(NH_2)C_6H_3CH{:}N.NHC_6H_5$, entsteht beim Zugeben von Phenylhydrazin zum öligen Aldehyd als feste Masse, die, aus Alkohol krystallisiert, lange weiße Nadeln vom Schmp. 139° liefert.

0,1104 g gaben 16,6 ccm N bei 23° und 769 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,5	17,54 %.

Die große Reaktionsfähigkeit des 2-Amino-3-methoxybenzaldehydes ergibt sich aus den Kondensationsversuchen mit Acetessigester. In alkoholischer Lösung in Gegenwart einer geringen Menge Alkali entsteht hierbei ein o-Methoxychinaldin-β-carbonsäureester, während beim Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator das o-Methoxy-β-acetylcarbostyril gebildet wird.

o-Methoxychinaldin-β-carbonsäureäthylester, $C_{14}H_{15}NO_3$ (Formel II). Dieser scheinbar 1 Mol. Krystallwasser



enthaltende Ester wird sehr leicht und in guter Ausbeute gewonnen, wenn man 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Acetessigester mit wenig Alkohol und einigen Tropfen NaOH einige Zeit (1—2 Stunden) auf dem Wasserbade erhitzt. Wenn man nur so viel Alkohol anwendet als zum Verschwinden der durch die wäßrige Natronlauge verursachten Trübung ausreicht, so bildet nach dem Erhitzen der Kolbeninhalt eine feste Krystallmasse. Ist mehr Alkohol ursprünglich verwendet worden, so fällt das Reaktionsprodukt erst nach dem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser als weißer voluminöser Krystallbrei aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester eine aus langen, dünnen, weißen Nadeln bestehende seidenglänzende filzige Masse. Lufttrocken abgepreßt oder auf Tonteller getrocknet, schmilzt der Ester unscharf zwischen 76 und 79°, nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure schmilzt er bei 102,5°. Es lag die Annahme nahe, daß es sich in dem niedrig schmelzenden Produkte um ein Hydrat handeln könne. Dies wird durch die Analyse sehr wahrscheinlich gemacht:

3,4683 g des auf Tonteller getrockneten Esters verloren nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure 0,2663 g an Gewicht, eine weitere Gewichtsabnahme trat beim längeren Verweilen über Schwefelsäure nicht ein. Der Gewichtsverlust beträgt 7,68%, während 1 Mol. H_2O 6,85% fordert. Hiernach scheint es, als wenn die Verbindung nur 1 Mol. H_2O enthält und das gefundene Plus dadurch zu erklären ist, daß bei der filzigen Beschaffenheit des Produktes selbst das Aufstreichen auf Tonplatten zur Beseitigung der letzten Spuren anhaftender Feuchtigkeit nicht ausreichend gewesen. Alle lufttrockenen, um 80° herum schmelzenden Proben lieferten bereits nach kurzem Liegen über Schwefelsäure den höheren Schmelzpunkt. Zur Analyse diente ein über Schwefelsäure getrocknetes Produkt.

I. 0,1410 g gaben 0,3546 g CO_2 und 0,0841 g H_2O.
II. 0,1420 g „ 6,65 ccm N bei 19° und 768 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	68,57	68,61	— %
H	6,17	6,67	— „
N	5,71	—	5,53 „.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{15}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Dieses Platinsalz erhält man aus dem Ester, wenn man dessen salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt. Bereits nach kurzer Zeit scheiden sich dann naviculaartige Kryställchen aus, die aus verdünnter Salzsäure in Form langer gelber Nadeln wasserfrei krystallisieren.

0,1143 g gaben 0,0248 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,74	21,70 %.

o-Methoxychinaldin-β-carbonsäure. Diese Säure wird durch Verseifen des Esters erhalten, ist aber schwer zu isolieren. Erhitzt man den Äthylester der genannten Säure mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 120°, so erhält man das Chlorhydrat der Säure. Wird dieses in Wasser nach dem Sammeln und Trocknen gelöst, die Salzsäure mit Silbernitrat und im Filtrat vom Chlorsilber das Silbersalz durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt, so erhält man dieses als eine voluminöse, grauviolett gefärbte Masse. Durch Zersetzen des gesammelten Silbersalzes in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff gelingt es die Säure frei zu machen und durch Einengen auf ein kleines Volumen krystallinisch zu gewinnen. Die durch Aufstreichen auf einen Tonteller von der Mutterlauge getrennten Krystalle waren von weißer Farbe und schmolzen bei 126° unter starkem Aufbrausen. Die Analyse führte zu Werten, die auf eine wasserhaltige Säure, $C_{12}H_{11}NO_3 + 3H_2O$, schließen lassen, doch gelang es nicht, durch Trocknen bei 105° die Wassermenge zu ermitteln, da bei dieser Temperatur eine weitergreifende Zersetzung eingetreten zu sein schien.

I. 0,0812 g gaben 0,1574 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
II. 0,0966 g „ 0,1890 g CO_2 „ 0,0484 g H_2O.

Hieraus berechnen sich die Werte für C = 52,88 (I) und 53,37 (II), sowie für H = 6,28 (I) und 5,60 (II), während eine 3 Mol. H_2O enthaltende Säure für C = 53,2 % und für H = 6,27 % verlangt.

Bei einem analog ausgeführten Versuche zur Darstellung der freien Säure hatten sich insofern Schwierigkeiten ergeben, als bei Zersetzung des Silbersalzes in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff eine kolloidale Lösung entstanden war, aus

der das Ag_2S erst nach Zufügen von wenig verdünnter Salpetersäure und kräftigem Schütteln mit Filtrierpapierschnitzeln zur Abscheidung gebracht werden konnte. Das gelb gefärbte, auf diese Weise völlig klar gewordene Filtrat gab nach dem Einengen und Erkalten nicht weiße, sondern ziemlich intensiv gelb gefärbte kompakte Krystalle, die bei 136° zu sintern begannen und bei 146° unter starker Rotbräunung und Schäumen schmolzen. Es war hierbei infolge der zugesetzten Salpetersäure das Nitrat der Säure und nicht die freie Säure entstanden. Als dieses in Wasser gelöst, beim Zugeben von Ammoniak nur geringe Krystallabscheidung hervorrief, wurde zu der möglichst neutralen bzw. schwach ammoniakalischen Lösung Silbernitrat gegeben und das Silbersalz der Säure, $C_{12}H_{10}NO_3Ag$, als rein weißer amorpher Niederschlag gefällt. Das erst über Schwefelsäure, dann bei 150° im Luftbad getrocknete Salz gab den für das Silbersalz berechneten Wert.

0,1528 g gaben 0,0506 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	33,29	33,12 %.

Einfacher gelangt man zum gut krystallisierenden gelb gefärbten Chlorhydrat der Säure, wenn man den Ester mit einem Gemisch von wäßriger Natronlauge und Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift, den Verdampfungsrückstand mit wenig Wasser aufnimmt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fällt hierbei sofort das schwefelbis braungelb gefärbte Salz in Form von kurzen sechsseitigen Säulen aus. Wiewohl das Chlorhydrat der Säure ganz einheitlich unter dem Mikroskope erscheint und vorzüglich krystallisiert, ist es bisher nicht möglich gewesen, bei der Analyse den für ein normales Chlorhydrat berechneten Chlorwert zu erhalten. Bei Produkten verschiedener Darstellung wurden für Cl die Werte 13,33; 13,37 und 13,07 % ermittelt, während ein wasserfreies Salz Cl = 13,99 % verlangt. Gegen ein Hydrat spricht die geringe Abnahme, welche das Salz bei 105° erfährt. Es bliebe, da eine Verunreinigung des Salzes ausgeschlossen scheint, nur die Möglichkeit über, daß das Salz sein Krystallwasser fester gebunden enthielte, da ein Salz. $C_{12}H_{11}NO_3.HCl + H_2O$, einen Chlorgehalt von 13,05 % fordert.

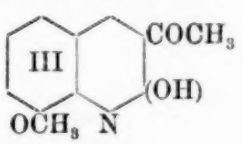
Das aus dem Chlorhydrat bereitete Platinsalz der Säure, $(C_{12}H_{11}NO_3)_2H_2PtCl_6$, wird in der üblichen Weise in Form langer braunroter Nadeln erhalten.

0,1106 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0258 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,13	23,32%.

Bezeichnend für die Schwierigkeit, welche die Isolierung der freien Säure bietet, ist der Umstand, daß als ein kleiner Rest des vorstehend beschriebenen analysenreinen Silbersalzes in wäßriger Suspension mit H_2S zerlegt und das Filtrat vom Schwefelsilber eingeengt wurde, nur eine schwach bräunlich gefärbte dickliche Flüssigkeit resultierte, die auch nach längerem Stehen nicht krystallisieren wollte. Als diese nun mit wenigen Tropfen kohlensauren Natrium versetzt wurde, begann die rein weiße Säure auszukrystallisieren, die den Schmp. 126° zeigte. Daß die Säure als Sulfat in Lösung gehalten war, ist kaum anzunehmen, da bei der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates und Nitrates in kaltem Wasser auch mit einer solchen des Sulfates zu rechnen ist, außerdem die mit H_2S gesättigte Lösung des Salzes keine Möglichkeit zur Oxydation hatte. Erwähnt sei noch, daß der Ester der Säure bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure vermutlich sich hydrieren läßt, da nach dem Entzinnen eines solchen Reduktionsproduktes das Filtrat vom Schwefelzinn mit Eisenchlorid die für hydrierte Chinolinderivate charakteristische Rotfärbung gibt. Dieser Versuch wird fortgesetzt.

o-Methoxy-β-acetylcarbostyril, $C_{12}H_{11}NO_3$ (Formel III).



Zur Bereitung dieser Verbindung wurden äquivalente Mengen von Acetessigester und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd im kurzen Rohre 3 Stunden im Ölbade ohne Lösungsmittel und Katalysator auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war starker Überdruck im Rohr vorhanden und der ölige Rohrinhalt lieferte beim Erkalten lange gelbe Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Man gewinnt so

das Keton in Form langer kanariengelber Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

0,1183 g gaben 0,2896 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,33	66,78 %
H	5,10	5,08 „.

Die Ketonnatur kommt durch das Phenylhydrazon, $(OCH_3)C_9H_4N(OH)C(CH_3):N.NHC_6H_5$, zum Ausdruck. Dasselbe entsteht, wenn man das Keton in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt, die entstandene Trübung durch Zusatz von etwas Eisessig beseitigt und dann erkalten läßt. Hierbei scheiden sich kleine Drusen von orangegelber Farbe ab, die bei 119° schmelzen.

0,0854 g gaben 9,6 ccm N bei 18° und 768 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,68	13,33 %.

Über einige Kondensationsversuche des 2-Amido-3-methoxybenzaldehydes mit Arylsulfonacetonitrilen wird in der Mitteilung von J. Tröger und H. Fromm, über Kondensationsversuche mit Ketonen, Arylsulfonacetonen, Benzylcyanid, Cyanessigester, Malonsäure und Barbitursäure in späteren Mitteilungen berichtet werden.

Über den Einfluß der Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in Nitro- und Amidoderivaten von m-Oxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd.

Von

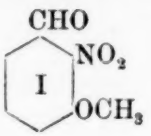
J. Tröger und **H. Fromm.**

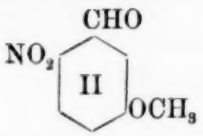
(Eingegangen am 1. August 1925.)

Mononitroderivate des m-Oxybenzaldehydes sind zuerst von Fr. Tiemann und R. Ludwig[1]) dargestellt worden. Genannte Autoren beschreiben drei Isomere vom Schmp. 128°, 166° und 138° und geben als Schmelzpunkte für die entsprechenden Methyläther 107°, 83° und 98° an. Einige Jahre später hat Ulrich[2]) durch Nitrieren von m-Methoxybenzaldehyd drei isomere Mononitroprodukte vom Schmp. 107°, 82—83° und 97° erhalten, von denen die ersten beiden mit Aceton und Natronlauge Indigoreaktion geben, also NO_2 in Orthostellung (2 oder 6) enthalten müssen. Nach einer weiteren Mitteilung von Fr. Tiemann[3]) sowie von Fr. Rieche[4]) soll die Nitrierung von m-Methoxybenzaldehyd drei Isomere vom Schmp. 102°, 83° und 104° liefern. Die ersten beiden Isomeren vom Schmp. 83° und 102° hält Tiemann für identisch mit den Ulrichschen Aldehyden vom Schmp. 83° und 107°, während für das dritte Isomere der Konstitutionsbeweis auf indirektem Wege geführt wird. Es sei bemerkt, daß die Aldehyde vom Schmp. 107° von Ulrich einerseits und Tiemann andererseits nich identisch sind. Nach Tiemann und Ludwig[5]) liefert der Nitro-m-oxybenzaldehyd vom Schmp. 128° bei der Methylierung einen Nitro-m-methoxybenzaldehyd, der in kompakten Krystallen, bei 107°, in feinen Nadeln krystallisierend, bei 104—105° schmilzt

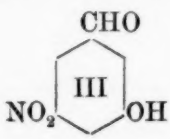
[1]) Ber. **15**, 2052 (1882).
[2]) Ber. **18**, 2571 (1885).
[3]) Ber. **22**, 2541 (1889).
[4]) Ber. **22**, 2347 (1889).
[5]) Ber. **15**, 3052 (1882).

und keine Indigoreaktion gibt, er entspricht somit dem Tiemannschen Isomeren 104°, während der Ulrichsche Aldehyd vom Schmp. 107° dem Tiemannschen Aldehyd 102° entspricht. Während für den Aldehyd vom Schmp. 102° die 1,2,3-Stellung (I) und für den Aldehyd vom Schmp. 83° die Stellung (1,3,6) (Formel II) als bewiesen gilt, herrscht in der Literatur über





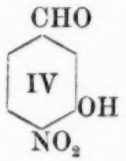
das dritte Isomere eine ziemliche Unklarheit. Beilstein (III. Auflage und Erg.-Bände) beschreibt z. B. den Nitro-m-oxybenzaldehyd vom Schmp. 128° als 2-Nitroverbindung. Auch R. Pschorr[1]) spricht bei der Nitrierung vom m-Oxybenzaldehyd von einem 2- und 6-Nitroprodukt, wobei es sich in der 2-Nitroverbindung nur um den Aldehyd vom Schmp. 128° handeln kann. Rieche (a. a. O.), der den p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd nach Landsberg als eine bei 63° schmelzende, mit Wasserdampf leicht flüchtige Verbindung erhalten hat, gibt Tiemann Veranlassung, den 128° Aldehyd für die symmetrische Verbindung (III) zu erklären. In einer neueren Arbeit von



P. Friedländer und O. Schenck[2]), die über Hydroxylderivate des Indigblaus handelt und auf die wir erst durch eine englische Arbeit in allerletzter Zeit geführt sind, nachdem unsere Versuche längst abgeschlossen waren, wird im experimentellen Teile die Darstellung der Nitro-m-oxybenzaldehyde behandelt. Aus dem Nitrierungsgemisch ist durch Krystallisieren aus Benzol der Aldehyd vom Schmp. 166° leicht zu isolieren, aus der Benzolmutterlauge läßt sich dann nach Verdampfen des Benzols mit Wasserdampf der Aldehyd vom Schmp. 128° abblasen, während man aus dem Destillationsrückstand den bei 152° schmelzenden 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd erhält, der bisher noch unbekannt war, da in dem von Tiemann und Ludwig

[1]) Ber. **34**, 4000 (1901).
[2]) Ber. **47**, 3040 (1914).

beschriebenen dritten Isomeren vom Schmp. 138° sicher ein Gemenge vorgelegen hat. Das Auffallendste aber an der Friedländerschen Arbeit ist der Konstitutionsbeweis, daß in dem Aldehyd vom Schmp. 128° der 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd (IV)



vorliegt. Genannte Autoren haben nämlich durch Oxydation des p-Sulfotoluolesters den entsprechenden Ester einer Nitrooxybenzoesäure erhalten, die sich als identisch mit der von P. Griess beschriebenen 4-Nitro-3-oxybenzoesäure erwies. Da uns bei den ziemlich umfangreichen und sehr widersprechenden Literaturangaben über die Nitrierungsprodukte des m-Oxy- bzw. m-Methoxybenzaldehydes die erwähnte Friedländersche Arbeit entgangen war, so haben wir zur Trennung der Nitroprodukte erst den Aldehyd vom Schmp. 128° abgeblasen und den Aldehyd vom Schmp. 166° durch seine geringere Löslichkeit in Chloroform von dem dritten Isomeren, das wir allerdings nicht weiter gereinigt und untersucht haben, getrennt, da es uns mehr um die Isolierung des 166° Aldehydes zu tun war. Wir haben somit, unbeeinflußt durch die Friedländerschen Angaben, gleichfalls die Wasserdampfdestillation zur Reinigung des Aldehydes vom Schmp. 128° verwertet und dann erst den Aldehyd vom Schmp. 166° gereinigt.

Das ursprüngliche Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Aldehyd vom Schmp. 166° durch Reduktion in den 6-Amido-3-oxybenzaldehyd überzuführen, um diesen nach der Friedländerschen Chinolinsynthese zum Aufbau von p-Oxychinolinderivaten zu benutzen, die als Ausgangsmaterialien für andere Versuchsreihen dienen sollten. Da diese Reduktion nicht gelang, ist der weitere Versuch unternommen, den nitrierten Aldehyd, analog den Versuchen von J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop[1]) mit Arylsulfonacetonitrilen erst zu kondensieren und durch nachträgliche Reduktion den Chinolinringschluß zu bewirken. Der erste Schritt aber hat sich nur schwierig, der

[1]) Dies. Journ. [2] **104**, 335 (1922).

zweite praktisch gar nicht erreichen lassen. Um so auffallender war daher die weitere Beobachtung, daß im Gegensatz zu dem bei 166° schmelzenden Aldehyde der Nitroaldehyd vom Schmp. 128° mit Arylsulfonacetonitrilen sehr glatt reagiert, vorzüglich krystallisierende Kondensationsprodukte liefert, leider aber, infolge der in 4 stehenden NO_2-Gruppe bei einer nachträglichen Reduktion zu einem Chinolinringschluß nicht befähigt ist. In der Annahme, daß die freie OH-Gruppe in dem Nitrooxybenzaldehyd bei der beabsichtigten Reduktion störend wirkt, sind weitere Versuchsreihen auf Nitro- bzw. Amidomethoxybenzaldehyde ausgedehnt worden, um mit letzteren die geplante Chinolinsynthese verwirklichen zu können. F. Tiemann und R. Ludwig[1]), die sich mit der Nitrierung des m-Methoxybenzaldehydes befaßt haben, versuchten auch die Reduktion der entstandenen Nitroprodukte und wollten über die nicht isolierten Amino-m-methoxybenzaldehyde mittels der Diazoniumverbindungen zu Oxy-m-methoxybenzaldehyden gelangen. Bei dem Methyläther des 4-Nitro-3-oxybenzaldehydes (Schmp. 107° für den Äther, 128° für die freie Oxyverbindung, nach Bezeichnung der alten Autoren: α-Verbindung) gab Amidierung und Diazotierung nur harzige, undefinierbare Produkte, bei der sogenannten β-Verbindung (1,3,6), Schmp. 83°, verliefen die genannten Prozesse etwas glatter. In einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit von H. H. Hodgson und H. Greensmith Beard[2]) ist zwecks Ersatz der NO_2-Gruppe durch Br sowohl die Reduktion der 6-, 4- und 2-Nitro-3-oxybenzaldehyde als auch der 6-, 4- und 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyde ausgeführt, ohne jedoch die freien Amidoaldehyde hierbei zu isolieren. Bei den Oxyaldehyden wurde die Reduktion in wäßriger Suspension mit Natriumhydrosulfit (Vff. schreiben sodium hyposulphite) bewerkstelligt, nachdem verschiedene Reduktionsmittel bei dem 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd und einigen Derivaten (Acetylverbindung, Oxim und acetyliertes Oxim) desselben versagt hatten. Bei den Nitromethoxybenzaldehyden verwandten genannte Autoren Natriumdisulfid (Na_2S_2) in alkoholischer Lösung und isolierten die Sulfate der ent-

[1]) Ber. 15, 2052 (1882).
[2]) Journ. Chem. Soc. London 127, 875.

sprechenden Amidoverbindungen. Wir haben nun schon vor längerer Zeit die Aminoverbindungen vom Aldehyd (102°) und vom Aldehyd (83°) dadurch erhalten können, daß wir die $NaHSO_3$-Lösungen der entsprechenden Aldehyde mit Ferrosulfat und Soda reduzierten und die wäßrige Lösung ausätherten. Über die Bereitung des 6-Amino-3-methoxybenzaldehydes wird in dieser Arbeit, über diejenige des 2-Amino-3-methoxybenzaldehydes ist in der früheren Arbeit berichtet worden. In beiden Fällen gaben diese Amidoaldehyde mit den Arylsulfonacetonitrilen Chinolinderivate. Betreffs der Kondensation der genannten Nitrile mit 2-, 6- und 4-Nitro-3-methoxybenzaldehyd ist zu erwähnen, daß die 2- und 4-Nitroverbindung leicht die 6-Nitroverbindung kaum kondensiert.

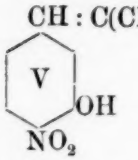
Experimenteller Teil.

Den als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen nötigen m-Oxybenzaldehyd haben wir anfangs selbst bereitet; indem wir vom m-Nitrobenzaldehyd ausgingen, diesen in Form seiner $NaHSO_3$-Verbindung mit Ferrosulfat und Soda reduzierten und die aus dem nicht isolierten Amidoaldehyd bereitete Diazoniumverbindung durch Erhitzen zersetzten. Der aus Wasser krystallisierte m-Oxybenzaldehyd zeigte den in der Literatur angegebenen Schmp. 104°. Für spätere Versuchsreihen diente ein Handelsprodukt. Die Nitrierung erfolgte nach den Angaben von Tiemann und Ludwig (a. a. O.), die Trennung der Isomeren durch Abblasen mit Wasserdampf, wobei der 4-Nitro-3-oxyaldehyd vom Schmp. 128° überging. Aus dem Destillationsrückstand wurde der 6-Nitro-3-oxyaldehyd von seinem dritten Isomeren durch Krystallisieren aus wenig Chloroform getrennt und dann nochmals aus Wasser krystallisiert, er schmolz bei 166°. Die entsprechenden Methyläther wurden mit Jodmethyl und alkoholischer KOH erhalten.

Kondensationsversuche des 4- bzw. 6-Nitro-3-oxybenzaldehydes mit Arylsulfonacetonitrilen. Die außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit genannter Nitrile gegenüber Aldehyden veranlaßte uns, auch die beiden angeführten Aldehyde in ihrem Verhalten gegen diese Nitrile zu untersuchen

mit der ursprünglichen Absicht, das bei dem 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd entstehende Kondensationsprodukt durch nachträgliche Reduktion in ein β-arylsulfoniertes α-Amidochinolin überführen zu können. Leider ließ sich dieser Plan nicht verwirklichen, da wohl der 4-, nicht aber der 6-Nitroaldehyd mit genannten Nitrilen sich leicht kondensieren läßt. In einzelnen Fällen gelang es ein solches Kondensationsprodukt auch bei dem 6-Nitroaldehyd zu fassen, doch lehren die Versuche, daß sich die Kondensation bei der Stellung von NO_2 in 4 sehr gut, in 6 hingegen sehr schlecht vollzieht, zum mindesten die Isolierung der Reaktionsprodukte im ersteren Falle sehr leicht, im zweiten Falle sehr schwierig sich erreichen läßt.

α-Benzolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{15}H_{10}N_2SO_5$ (Formel V), entsteht, wenn man äquivalente



Mengen von Benzolsulfonacetonitril[1]) und 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd (Schmp. 128°) in wenig Alkohol ohne jeden Katalysator auf dem Wasserbade erhitzt. Bereits nach 2 stündigem Erhitzen beobachtet man das Auftreten hellgelber Nadeln, deren Menge sich bei weiterem Erhitzen vermehrt und die nach abermaligem Umkrystallisieren bei 155/156° schmelzen.

I. 0,050 g gaben 0,0999 g CO_2 und 0,0139 g H_2O.
II. 0,0991 g „ 0,073 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	54,53	54,49	— %
H	3,05	3,08	— „
S	9,71	—	10,12 „ .

α(p)-Toluolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{12}N_2SO_5$, auch dieses Nitril erhält man ohne jedes Kondensationsmittel, wenn man 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd mit p-Toluolsulfonacetonitril in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach

[1]) Dieses, sowie die anderen in dieser Arbeit berücksichtigten Nitrile sind nach den Angaben von J. Tröger u. W. Hille, sowie von J. Tröger u. Fr. Volkmer, dies. Journ. [2] 71, 221 und 236 (1905) bereitet.

etwa 4 Stunden erfolgte bereits die Abscheidung des Reaktionsproduktes, rascher geschah diese Abscheidung, als bei einem zweiten Versuche Pyridin als Reaktionsbeschleuniger der alkoholischen Lösung zugesetzt worden war. Aus Alkohol gereinigt, bildet die Verbindung gelbe Krystalle vom Schmp. 184°.

0,0967 g gaben 0,1976 g CO_2 und 0,0308 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,79	55,73 %
H	3,52	3,54 „ .

α (p)-Chlorbenzolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{15}H_9N_2SO_5Cl$. Aus p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd mit und ohne Pyridinzusatz beim Erhitzen der alkoholischen Lösung erhalten. Aus der dunkel gefärbten Lösung schied sich ein braungelber Körper aus, der aus viel Alkohol krystallisiert, helle goldglänzende Nadeln vom Schmp. 170° lieferte. Ohne Pyridinzusatz trat die Abscheidung der Verbindung bereits nach 2 stündigem Erhitzen ein.

I. 0,0658 g gaben 0,1191 g CO_2 und 0,0150 g H_2O.
II. 0,1003 g „ 0,0391 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	49,38	49,37	— %
H	2,49	2,53	— „
Cl	9,72	—	9,64 „ .

α (p)-Brombenzolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{15}H_9N_2SO_5Br$. Mit und ohne Pyridinzusatz, ausgehend vom p-Brombenzolsulfonacetonitril bereitet. Ohne Pyridin erfolgte die Abscheidung nach 4 stündigem Erhitzen. Eigelbe prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 182/183°.

0,0923 g gaben 0,0426 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	19,53	19,64 %.

α (β)-Naphthalinsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{19}H_{12}N_2SO_5$. Mit und ohne Pyridinzusatz bereitet, erfolgt die Abscheidung des aus β-Naphthalinsulfonacetonitril erhaltenen Kondensationsproduktes nach etwa 2 stündigem Erhitzen. Beim Krystallisieren aus viel Alkohol erhält man die Verbindung in eigelben Nadeln vom Schmp. 174°.

0,0993 g gaben 0,0620 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,43	8,57 % .

α(o)-Anisolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{12}N_2SO_6 = (OH)(NO_2)C_6H_3CH{:}C(CN)SO_2C_6H_4(OCH_3)$(o). Aus o-Anisolsulfonacetonitril in Gegenwart einiger Tropfen Pyridin meist nach 1—2 stündigem Erhitzen abgeschieden. Aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in gelben prismatischen Nadeln vom Schmp. 187° erhalten. Dieses Nitril war das erste von uns mit vorgenanntem Aldehyd bereitete Kondensationsprodukt, es ist deshalb eingehender untersucht worden. In den meisten Lösungsmitteln war es schwer, in Natronlauge und Ammoniak hingegen leicht löslich. Es konnte weder nach der Zininschen Methode die NO_2-Gruppe reduziert, noch mit Methylsulfat und Alkali die OH-Gruppe in dieser Verbindung methyliert werden, hingegen gelang die Darstellung eines Acetylderivates.

I. 0,0530 g gaben 0,1035 g CO_2 und 0,0162 g H_2O.
II. 0,1012 g „ 0,0659 g $BaSO_4$.
III. 0,1002 g „ 0,0645 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	53,32	53,26	—	—	%
H	3,36	3,39	—	—	„
S	8,9	—	8,94	8,84	„ .

Acetylverbindung, $(CH_3CO.O)(NO_2)C_6H_3CH(CN)SO_2C_6H_4(OCH_3)$(o), wurde erhalten, als die vorgenannte Verbindung vom Schmp. 187° nach dem Lösen in wenig Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung hierauf in viel Wasser gegossen wurde. Nach längerem Stehen hatte sich ein festes Produkt abgeschieden, das aus Eisessig, der mit wenig Wasser verdünnt war, umkrystallisiert wurde. Die Acetylverbindung bildet hellgelbe, kompakte Krystalle vom Schmp. 156/157°.

0,1001 g gaben 0,0572 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,97	7,86 % .

α(p)-Phenetolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{17}H_{14}N_2SO_6$. Unter Benutzung von p-Phenetolsulfonacetonitril gelang die Darstellung dieser Verbindung auch ohne

Anwendung von Pyridin. In der gelb gefärbten Lösung trat erst nach 5 stündigem Erhitzen Krystallabscheidung ein, die hell goldgelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 188° lieferte.

I. 0,0524 g gaben 0,1047 g CO_2 und 0,0180 g H_2O.
II. 0,0991 g „ 0,0625 g $BaSO_4$.

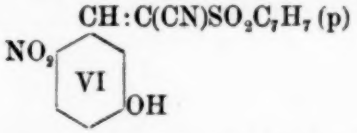
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	54,83	54,49	— %
H	3,77	3,82	— „
S	8,57	—	8,66 „ .

Wie aus den angeführten Beispielen ersichtlich, erfolgte die Kondensation des 4-Nitro-3-oxybenzaldehydes mit den Arylsulfonacetonitrilen mit und ohne Pyridin sehr glatt und führte zu intensiv gelb gefärbten, gut krystallisierenden Produkten, deren Schmelzpunkte nach Eintritt verschiedener Substituenten in C_6H_5, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, nur geringe Unterschiede aufweisen.

Benzolverbindung	Schmp. 156°
p-Toluolverbindung	„ 184°
p-Chlorbenzolverbindung	„ 170°
p-Brombenzolverbindung	„ 182°
o-Anisolverbindung	„ 187°
p-Phenetolverbindung	„ 188°
β-Naphthalinverbindung	„ 174°

Kondensationsversuche, die nun in analoger Weise mit dem 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd ausgeführt wurden, gaben, selbst bei Pyridinzusatz, keine schwer löslichen bzw. gut krystallisierende Verbindungen. Daß aber auch hier eine Kondensation möglich ist und nur die Aufarbeitung und Reingewinnung der Reaktionsprodukte Schwierigkeiten bieten, mögen nachstehende Versuche zeigen.

α(p)-Toluolsulfon-β-3-oxy-6-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{12}N_2SO_5$ (Formel VI). Als äquivalente Mengen des



p-Toluolsulfonacetonitrils (Schmp. 145—146°) und des 6-Nitro-3-oxybenzaldehydes (Schmp. 166°) längere Zeit in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin auf dem Wasser-

bade erhitzt wurden, war die Lösung zwar tiefbraun gefärbt, hatte aber kein Reaktionsprodukt abgeschieden. Nach dem Abdampfen des Alkohols entstand eine braune klebrige Masse, die längere Zeit mit heißem Wasser zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Aldehydes digeriert wurde. Der in Wasser unlösliche Teil wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und die auf vorsichtigen Wasserzusatz erhaltene Krystallabscheidung nochmals aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Auf diese Weise wurde ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 115—116° erhalten. Eine Schwefelbestimmung, die mit diesem Produkte ausgeführt wurde, ließ erkennen, daß es sich um die erwartete Verbindung handelt, wenngleich auch diese Bestimmung einen etwas zu hohen S-Wert ergab. Auffallend ist im Gegensatz zu den mit dem 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd erhaltenen Kondensationsprodukt die Löslichkeit und weiße Farbe der Verbindung.

α(p)-Chlorbenzolsulfon-*β*-3-oxy-6-nitrophenylacrylnitril, $C_{15}H_9N_2SO_5Cl$. Zu dieser, ein braunes, klebriges harziges Öl darstellenden Verbindung gelangt man, wenn man p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Pyridinzusatz 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Da der Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung nach dem Auskochen mit Wasser nur einen öligen, in keiner Weise zu reinigenden Rückstand ergab, so wurde die Darstellung einer Acetylverbindung versucht.

Acetylverbindung, $C_{17}H_{11}N_2SO_6Cl = (CH_3CO.O)(NO_2)C_6H_3CH{:}C(CN)SO_2C_6H_4Cl$(p). Diese entsteht, wenn man das vorgenannte ölige Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit erwärmt und das nach dem Eingießen in viel Wasser nach längerer Zeit abgeschiedene feste Produkt aus Eisessig umkrystallisiert, der mit wenig Wasser verdünnt ist. Auf diese Weise erhält man die Acetylverbindung in weißen, wolligen, seidenglänzenden Krystallen vom Schmp. 130—131°.

I. 0,1003 g gaben 0,0350 g AgCl.
II. 0,1000 g „ 6,3 ccm N bei 21° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Cl	8,72	8,63	— %
N	6,89	—	6,83 „ .

α(o)-Anisolsulfon-β-3-acetoxy-6-nitrophenylacrylnitril, $C_{18}H_{14}N_2SO_7 = (CH_3CO.O)(NO_2)C_6H_3CH{:}C(CN)SO_2C_6H_4(OCH_3)$(o), wurde beim 2 tägigen Erhitzen von o-Anisolsulfonacetonitril und 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung unter Pyridinzusatz bei Wasserbadtemperatur bereitet. Die stark gefärbte alkoholische Lösung gab beim Abdampfen ein braunes zähes Öl, das nach längerem Digerieren mit heißem Wasser erhärtete. Da eine Reinigung dieses fest gewordenen Produktes mit Lösungsmitteln nicht gelang, so wurde dieses mit Essigsäureanhydrid acetyliert und die Acetylverbindung aus Eisessig, der mit etwas Essigsäure verdünnt war, umkrystallisiert. Man gewinnt so silberglänzende weiße Nadeln, die bei 140° sinterten und bei 142/143° schmolzen. Dasselbe Produkt wurde auch erhalten, als o-Anisolsulfonacetonitril und 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd mit wenig Essigsäureanhydrid 1 Tag auf dem Wasserbade erhitzt wurden, die Lösung dann mit Wasser verdünnt und das allmählich erhärtende, abgeschiedene Öl in der früher beschriebenen Weise gereinigt wurde. In diesem Falle wurden weiße, sternförmig angeordnete Krystallgebilde vom Schmp. 142/143° erhalten.

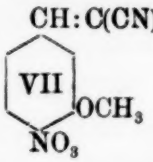
0,0997 g gaben 0,0577 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,96	7,93 %.

Ein weiterer Versuch, p-Phenetolsulfonacetonitril mit 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd in Gegenwart von Pyridin umzusetzen, gab bei Aufarbeitung eines braunen schmierigen Reaktionsproduktes in der Hauptsache die Ausgangsprodukte zurück.

In der Erwartung, daß die Methyläther von 6- bzw. 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd zur Kondensation mit den Arylsulfonacetonitrilen sich besser eignen dürften, sind diese Äther aus den genannten Nitro-3-oxybenzaldehyden durch Erhitzen mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge bereitet worden. Bei den entsprechenden Kondensationsversuchen war es wieder der Aldehyd mit der NO_2-Gruppe in 6-, der Schwierigkeiten bot und entweder kein faßbares Reaktionsprodukt oder dasselbe nur in sehr geringer Menge ergab, während bei dem 4-Nitroaldehyd die Umsetzung sehr glatt vor sich geht und zu gut krystallisierenden, schwer löslichen Produkten führt.

α(p)-Toluolsulfon-β-3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{17}H_{14}N_2SO_5$ (Formel VII). Die Umsetzung des 3-Meth-



oxy-4-nitrobenzaldehydes mit p-Toluolsulfonacetonitril erfolgte in alkoholischer Lösung, auch ohne Pyridinzusatz außergewöhnlich schnell. Nach halbstündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur war bereits die Umsetzung vollendet, es hatte sich ein hellgelbes krystallinisches Produkt abgeschieden, das, nochmals aus Alkohol krystallisiert, hellgelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 188° lieferte.

0,1031 g gaben 0,0673 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,95	8,96 %.

α(p)-Chlorbenzolsulfon-β-3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{11}N_2SO_5Cl$. Diese Verbindung scheidet sich bereits nach 5 Minuten langem Erhitzen der mit einigen Tropfen Pyridin versetzten alkoholischen Lösung von p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und 4-Nitro-3-methoxybenzaldehyd ab. Zur Reinigung genügt es, das gesammelte Produkt mit heißem Alkohol nachzuwaschen. Es bildet gelbe, bei 206° schmelzende Blättchen.

0,1258 g gaben 0,0472 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,36	9,28 %.

α(p)-Brombenzolsulfon-β-3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{11}N_2SO_5Br$, analog der Chlorverbindung, ausgehend vom p-Brombenzolsulfonacetonitril, bereitet. Bei Benutzung von Pyridin trat die Abscheidung des Reaktionsproduktes bereits ein, als wenige Minuten erhitzt worden war.

0,1488 g gaben 0,0654 g AgBr.

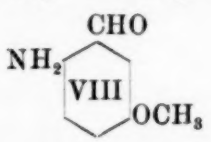
	Berechnet:	Gefunden:
Br	18,9	18,7 %.

Als hingegen der bei 83° schmelzende 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit p-Chlorbenzolsulfonacetonitril in analoger

Weise wie die entsprechende 4-Nitroverbindung zur Umsetzung gebracht werden sollte; konnte aus dem schmierigen Abdampfrückstande außer nicht in Reaktion getretenem Nitril nur eine sehr geringe Menge eines weißen krystallinischen Produktes vom Schmp. 117/118° gefaßt werden, dessen Menge aber zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichend war. Aus dem schmierigen Rückstande wurde das Nitril durch Digerieren mit Natronlauge, in dem es löslich ist, entfernt und aus der alkalischen Digestion nach dem Ausfällen mit Säure isoliert. Daß der zu diesen, auch mit anderen Nitrilen ohne Erfolg ausgeführten Kondensationsversuchen benutzte Aldehyd vom Schmp. 83° ein einwandfreies Produkt war, wurde durch Darstellung seines Phenylhydrazons (prächtige blutrote Krystalle, Schmp. 154°) bewiesen. Diese beschriebenen Versuche lehren, daß die Stellung des NO_2 in 4 bei einem nitrierten 3-Methoxybenzaldehyd die Reaktion in hohem Grade begünstigt, hingegen NO_2 in 6 die Reaktion erschwert oder unmöglich macht.

Es ist nun ein weiterer Versuch unternommen worden, den 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd zu 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd zu reduzieren, da bei einer Kondensation des Aminoaldehydes mit den öfter genannten Nitrilen ein Chinolinringschluß zu erwarten war. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang diese Reduktion, bei der man den gewünschten Aldehyd am besten in Form seines Chlorhydrates isoliert.

6-Amino-3-methoxybenzaldehyd, $C_8H_9NO_2$ (Formel VIII). Wird die wäßrige Lösung der $NaHSO_3$-Verbindung



des 6-Nitro-3-methoxybenzaldehydes nach dem Vermischen mit einer Lösung der zur Reduktion nötigen Ferrosulfatmenge mit Soda in der Hitze unter häufigem guten Schütteln bis zur bleibend alkalischen Reaktion versetzt und nach dem Erkalten mit Äther das Ganze gut ausgeschüttelt, indem man zweckmäßig Niederschlag und Flüssigkeit getrennt mit Äther behandelt, so entzieht letzterer den gebildeten Aminoaldehyd. Es ist anfangs auch versucht worden, den Aldehyd durch Wasserdampf überzutreiben, eine Operation, die aber sehr

langsam vor sich geht und ein nachträgliches Ausäthern des vom übergegangenen Aldehyd gelb gefärbten wäßrigen Destillates noch benötigt. Leitet man in die vorher gut getrocknete ätherische Ausschüttelung HCl-Gas ein, so scheidet sich das Chlorhydrat des Aminoaldehydes als weißes, aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver ab, das beim Liegen an der Luft eine Rosafärbung annimmt. Daß in dem so erhaltenen Produkte das gewünschte Chlorhydrat vorliegt, bestätigt die Analyse.

0,0752 g gaben 0,0570 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	18,92	18,75 %.

Außerdem wurde durch Bereitung eines Hydrazons die Aldehydnatur in dem erhaltenen Reduktionsprodukte nachgewiesen. Die ätherische, mit etwas Alkohol versetzte Lösung des Aldehydes wurde nach Vertreiben des Äthers mit Phenylhydrazin und 30 prozent. Essigsäure erhitzt und, wenn beim Abkühlen keine Abscheidung eintrat, die Lösung etwas eingeengt. Das so gewonnene Produkt ist das Phenylhydrazon des 6-Amino-3-methoxybenzaldehydes, $(NH_2)(OCH_3)C_6H_3 CH{:}N.NHC_6H_5$, es bildet fast rein weiße, bei 179/180° schmelzende Blättchen.

0,1008 g gaben 15,75 ccm N bei 22° und 741 mm.

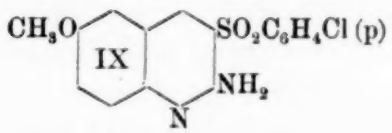
	Berechnet:	Gefunden:
N	17,44	17,55 %.

Den freien Aldehyd in reiner Form zu fassen, ist bisher nicht geglückt. Dunstet man aus der ätherischen Lösung des Amidoaldehydes den Äther ab, so scheint in dem gelben festen Rückstand, den man dann erhält, ein Polymerisations- oder Kondensationsprodukt vorzuliegen, da dieser Rückstand in Alkohol und Äther schwer löslich ist. In Mineralsäuren löst sich hingegen der Rückstand, aus dieser Lösung fällt Alkali ein schmutzig graues Produkt, das in Äther relativ leicht löslich ist. Auffallend ist bei dem 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd die gelbe Farbe, welche das Destillat zeigt, wenn man diesen Aldehyd mit Wasserdampf abbläst, da sowohl 6-Nitro-3-oxy-, als auch 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd ungefärbte Verbindungen sind. Doch beobachtet man ähnliche Erscheinungen auch bei Bereitung des o-Amidobenzaldehydes. Letzterer wird

bei richtig geleiteter Reduktion aus dem o-Nitrobenzaldehyd beim Kühlen des Destillates in farblosen Krystallschuppen erhalten, während bei unrichtig geleiteter Reduktion, wie eine Arbeit von E. Besthorn und B. Geisselbrecht[1]) lehrt, man nur ein gelb gefärbtes Destillat erhält.

Da der freie Aldehyd bisher nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, so hat zu den nachstehend beschriebenen Kondensationen eine alkoholische Lösung des 6-Amido-3-methoxybenzaldehydes gedient, die durch Zusatz von Alkohol zu dessen ätherischer Ausschüttelung und Verjagen des Äthers bereitet war. Der ätherische Auszug hatte zur Darstellung des Chlorhydrates, die alkoholische Lösung zur Bereitung des Phenylhydrazons gedient.

α-Amido-*β*(p)-chlorbenzolsulfon-p-methoxychinaldin, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl$ (Formel IX). Als die vorgenannte alko-



holische Lösung des 6-Amido-3-methoxybenzaldehydes mit p-Chlorbenzolsulfonacetonitril nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, konnte eine Abscheidung eines festen Reaktionsproduktes nicht beobachtet werden. Nach dem Abdampfen des Alkohols löste sich der Rückstand in heißer konzentrierter Salzsäure und Natronlauge schied aus dieser Lösung einen eigelben Niederschlag ab, der in Alkohol mit stark grüner Fluorescenz löslich war und beim Stehen der Lösung gelbe Kryställchen abschied, die unter dem Mikroskop als rechteckige Blättchen erkannt wurden. Der Schmelzpunkt dieser Chinaldinbase wurde bei 181/182° ermittelt.

0,0448 g gaben 0,0190 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,17	10,49 %.

Bei einem zweiten, mit p-Toluolsulfonacetonitril ausgeführten Kondensationsversuche wurde der 6-Amido-3-methoxybenzaldehyd in Form seines Chlorhydrates verwendet. Es

[1]) Ber. 53, 1017 (1920).

entstand eine braungelbe basische Verbindung, die aus verdünntem Alkohol als braungelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 164° erhalten wurde. Zur Analyse reichte leider die Menge nicht aus.

Da man bei der Nitrierung von m-Oxybenzaldehyd neben wenig 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd vorwiegend zu der asymmetrischen p-Verbindung vom Schmp. 128° und der asymmetrischen o-Verbindung vom Schmp. 166° gelangt, die erstere aber überhaupt nicht und die zweite nur sehr schwierig zu einer Chinolinsynthese sich verwerten läßt, so ist ein weiterer Versuch unternommen worden, von der bereits in der Literatur bekannten Nitrierung des m-Methoxybenzaldehydes ausgehend, zu o-Nitroderivaten zu gelangen, die nach der Reduktion zur Chinolinsynthese verwendbar sind. Das Ausgangsmaterial, der m-Methoxybenzaldehyd wurde nach den Angaben von G. Deutsch[1]) durch Methylierung von technischem m-Oxybenzaldehyd mit Methylsulfat und Natronlauge in der üblichen Weise bereitet. Da aber die Ausbeute an Methyläther wesentlich von der Stärke der Lauge abhängig ist und die genannte Literaturangabe betreffs Darstellung des Äthers jede nähere Angabe unterläßt, so sei hier der Weg kurz angegeben, nach dem die beste Ausbeute (50 g reiner Methyläther aus 50 g m-Oxybenzaldehyd) erzielt wurde: 50 g Oxyaldehyd in 60 ccm NaOH (1 : 3) und 200 ccm Wasser gelöst und mit 55 g Dimethylsulfat in einer Schüttelmaschine geschüttelt; gab beim Abblasen mit Wasserdampf den Methyläther, der nach dem Sammeln, Trocknen und Destillieren den vorgeschriebenen Siedepunkt zeigt (Sdp. 230°). Die Nitrierung des m-Methoxybenzaldehydes wurde nach Rieche (a. a. O.) ausgeführt, ebenso die Trennung der drei Isomeren: Wirklich rein erhält man so nur den vicinalen Nitro-m-methoxybenzaldehyd vom Schmp. 102°, während man bei der Trennung der beiden asymmetrischen Formen (o und p) deshalb meist auf Schwierigkeiten stoßen wird, weil die Benzolmutterlauge, aus der sich der Aldehyd vom Schmp. 102° abgeschieden hat, immer noch größere und geringere Mengen dieses Aldehydes aufweisen kann. Die Trennung durch Wasserdampfdestillation kann aber deshalb

[1]) Ann. Chem. 388, 44 (1912).

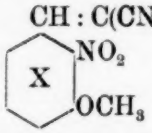
kein befriedigendes Resultat liefern, weil nach den Literaturangaben sowohl der bei 83° als auch der bei 104° schmelzende Aldehyd mit Wasserdampf flüchtig sein sollen, nur soll der Aldehyd vom Schmp. 104° schwerer flüchtig sein als der vom Schmp. 83°.

Wir haben daher, trotz wiederholten Umkrystallisierens, den Schmelzpunkt des mit Wasserdampf flüchtigen Anteiles nicht höher als bis 81° treiben können und sind deshalb, wie aus dem an früherer Stelle schon Mitgeteilten hervorgeht, zur Darstellung der Aldehyde vom Schmp. 83° und 104° von den entsprechenden Nitro-3-oxybenzaldehyden ausgegangen, die wir durch Methylierung mittels Jodmethyl und Alkalilauge in die entsprechenden Methyläther verwandelt haben. Über die Nitrierung des m-Methoxybenzaldehydes gehen die Literaturangaben sehr auseinander. Nach Rieche (a. a. O.) soll die Nitrierung mit einer stickoxydfreien Salpetersäure (1,46) bei 5° in wenigen Minuten beendet sein und der Eintritt der Nitrierung am Festwerden einer mit Wasser verdünnten Probe erkannt werden. Nach Friedländer und Schreiber[1]) erfordere die Nitrierung keine besonderen Vorsichtsmaßregeln, wenn man den Aldehyd in unter 0° gekühlte HNO_3 (1,46) auf einmal einträgt und dann eine Stunde bei 10° stehen läßt. Unsere sehr oft wiederholten Nitrierungsversuche haben diese Angaben nicht bestätigen können. Niemals war eine Nitrierung nach Minuten und auch kaum nach einer Stunde beendet, in der Regel erforderte dieselbe 2—$2^1/_2$ Stunden. Die Versuche sind in verschiedener Weise hierbei modifiziert, in der Mehrzahl der Fälle wurde der zu nitrierende Aldehyd auf einmal, in anderen Fällen aber auch nach und nach unter ständigem Rühren zugegeben. War die Einwirkungszeit zu gering, so resultierten beim Eingießen in Wasser halbfeste oder ölige Produkte. Eine eigenartige Erscheinung beobachteten wir, daß nämlich bei mehreren gleichzeitig unter ganz denselben Bedingungen ausgeführten Versuchen zuweilen bei dem einen eine ganz plötzliche Reaktion einsetzt, die zu einer stürmischen Stickoxydentwicklung unter starker Temperaturerhöhung führt und eine Bildung von mononitrierten Aldehyden in reiner Form

[1]) Ber. 28, 1385 (1895).

ausschließt. Diese heftige Reaktion muß durch äußere, bisher noch nicht erkannte Einflüsse bedingt sein, da die anderen gleichzeitig angesetzten Nitrierversuche normal verliefen. Ist die Nitrierung insofern gelungen, daß die Lösung des nitrierten Produktes beim Eingießen in Wasser einen festen Körper abscheidet, so bietet die Trennung der drei Isomeren besondere Schwierigkeiten. Es wurde, da ein zweckmäßiges und zuverlässiges Trennungsverfahren bisher sich nicht ermitteln ließ, nur die vicinale Nitroverbindung isoliert, zu der man in relativ schlechter Ausbeute gelangt, wenn man das von Nitrosäuren befreite rohe Nitrierungsprodukt in wenig Benzol löst und die erste, aus schönen rhombischen Tafeln bestehende Fraktion sammelt. Durch eventuelles nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol gelingt es den bei 102° schmelzenden 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd zu erhalten, der, ebenso wie sein Reduktionsprodukt, der 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd zu den nachstehenden Umsetzungen diente.

α(p)-Toluolsulfon-*β*-3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril, $C_{17}H_{14}N_2SO_5$ (Formel X). Wenn man p-Toluolsulfon-



acetonitril und 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung ohne Pyridinzusatz auf dem Wasserbade erhitzt, so erfolgt bereits nach einstündigem Erhitzen die Abscheidung eines gelblichen Reaktionsproduktes, das aus Alkohol in langen spitzen gelblichen Nadeln, die besenartig angeordnet sind, erhalten wird und bei 209° schmilzt. Das aus der Reaktionsflüssigkeit abgeschiedene Produkt kann man auch durch bloßes Nachwaschen mit heißem Alkohol analysenrein erhalten.

I. 0,1176 g gaben 0,2453 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.
II. 0,0996 g „ 6,7 ccm N bei 24° und 766 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	56,98	56,89	— %
H	3,95	3,99	— „
N	7,82	—	7,79 „.

α(p)-Chlorbenzolsulfon-*β*-3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{11}N_2SO_5Cl$. Das p-Chlorbenzolsulfonaceto-

nitril setzt sich mit dem 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd ohne Pyridinzusatz bereits beim Erwärmen der alkoholischen Lösung der Komponenten um. Nach 2 Stunden schied sich schon eine reichliche Menge des hellgelben Reaktionsproduktes ab, das aus viel Alkohol in Form gelblichweißer Blättchen vom Schmelzpunkt 202° erhalten wird.

0,0919 g gaben 0,0570 g $BaSO_4$ und 0,0346 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,46	8,52 %
Cl	9,36	9,31 „ .

α(p)-Brombenzolsulfon-β-3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{11}N_2SO_5Br$. Das p-Brombenzolsulfonacetonitril schien mit dem 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd träger zu reagieren, da nach 3—4 stündigem Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur die Ausscheidung des Reaktionsproduktes nicht erfolgte. Nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin und abermaligem Erhitzen schied sich hingegen ein schmutzig weißes Produkt aus der dunkelgelben Lösung aus. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in sehr kleinen gelblichweißen Nädelchen, die beim längeren Verweilen im Exsiccator an der Oberfläche sich goldgelb färben und bei 215° schmelzen.

0,0571 g gaben nach Dennstedt 0,0949 g CO_2, 0,0138 g H_2O und 0,0313 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,37	45,33 %
H	2,62	2,68 „
S	7,57	7,52 „ .

α(o)-Anisolsulfon-β-3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril, $C_{17}H_{14}N_2SO_6 = (NO_2)(OCH_3)C_6H_3CH:C(CN)SO_2C_6H_4(OCH_3)$(o). Analog dem eben angeführten Bromderivat ist auch bei dem o-Anisolderivat die Reaktionsgeschwindigkeit eine geringere als bei den zuerst angeführten Beispielen. Nach 3 stündigem Erhitzen von o-Anisolsulfonacetonitril und 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung trat keine Abscheidung ein. Diese erfolgte erst, als nach Zugabe einiger Tropfen Pyridin noch $1^1/_2$ Stunde erhitzt wurde. Es schied sich dann aus der goldgelben Lösung ein schwach gelb gefärbter Körper ab, der aus Alkohol in rechteckigen Tafeln vom Schmp. 193° krystallisiert.

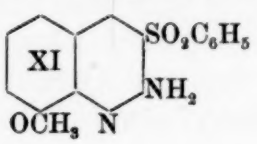
0,0977 g gaben 0,0611 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,57	8,58 %.

Die vorstehenden Versuchsreihen lehren, daß bei den Kondensationsversuchen der beiden Nitro-3-methoxybenzaldehyde mit Arylsulfonacetonitrilen die Stellung der Nitrogruppe in 2 günstiger ist als in 6. Die Reaktionsprodukte mit dem 2-Nitroaldehyd entstehen rasch und bilden in Alkohol durchschnittlich schwer lösliche, gut krystallisierende Produkte, während die Verbindungen, die man mit dem 6-Nitroaldehyd erhält, in Alkohol leicht löslich und schwer zu reinigen sind. Die Schmelzpunkte der mit 2-Nitroaldehyd bereiteten Derivate liegen höher als diejenigen der aus 6- bzw. 4-Nitroaldehyd gewonnenen Verbindungen.

Weitere Kondensationsversuche der Arylsulfonacetonitrile sind mit dem bisher noch unbekannten 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd ausgeführt und haben zu Chinolinderivaten geführt, welche in α-Stellung eine Amidogruppe, in β-Stellung eine Arylsulfongruppe und in o-Stellung ein Methoxyl enthalten. Die Darstellung des genannten Amidoaldehydes, die früher von anderer Seite erfolglos versucht worden, ist dem einen von uns inzwischen geglückt und sind die früheren ergebnislosen Versuche anderer Autoren auf die Wahl des falschen Reduktionsmittels zurückzuführen. Die Reduktion des 2-Nitro-3-methoxybenzaldehydes erfolgt glatt, wie in einer Mitteilung von J. Tröger und E. Dunker gezeigt worden ist, wenn man die Natriumbisulfitverbindung des betreffenden Nitroaldehydes mit Ferrosulfat und Natriumcarbonat reduziert. Der ölige 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd reagiert viel glatter als die entsprechende 6-Amidoverbindung und liefert mit genannten Nitrilen hochschmelzende, schwer lösliche, gut krystallisierende Chinolinderivate, wie nachstehende Versuchsreihe lehrt.

α-Amido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{14}N_2SO_3$ (Formel XI). Als äquivalente Mengen von Benzol-



sulfonacetonitril und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt wurden, war bereits nach wenigen Minuten der Eintritt der Reaktion an der Abscheidung eines hellgelben Produktes erkennbar. Da das Chinolinderivat sofort krystallinisch erhalten wird und in Alkohol schwer löslich ist, so genügt zur Reingewinnung ein gutes Nachwaschen mit heißem Alkohol. Die Verbindung bildet kanariengelbe Nadeln vom Schmp. 243—244°.

0,1013 g gaben 0,2265 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.
0,0995 g „ 7,8 ccm N bei 21° und 746 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,10	60,98 %
H	4,49	4,55 „
N	8,91	8,93 „ .

α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl$. Wird nach 10 Minuten langem Erhitzen von p-Chlorbenzolsulfonacetonitril mit dem 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer, etwas Alkali enthaltender Lösung bei Wasserbadtemperatur als krystallinische Abscheidung gewonnen. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man besser noch etwas länger, sammelt das abgeschiedene Produkt und wäscht es mit heißem Alkohol nach. Man erhält so orangefarbene, bei 266° schmelzende Nadeln.

I. 0,1070 g gaben 0,0442 g AgCl.
II. 0,1050 g „ 7,4 ccm N bei 22° und 745 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	8,03	—	7,98 %
Cl	10,17	10,22	— „ .

α-Amido-β(p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Br$. Analog der Chlorverbindung mittels p-Brombenzolsulfonacetonitril gewonnen. Nach 10 Minuten langem Erhitzen setzte die Abscheidung des Reaktionsproduktes ein. Aus viel Alkohol kann man die Verbindung umkrystallisieren. Zarte, kanariengelbe Nädelchen vom Schmp. 281°.

I. 0,1039 g gaben 6,7 ccm N bei 22° und 745 mm.
II. 0,1060 g „ 0,0502 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	7,12	7,31	— %
Br	20,33	—	20,15 „ .

α-Amido-*β*(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{17}H_{16}N_2SO_3$. Der Eintritt der Reaktion zwischen p-Toluolsulfonacetonitril und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd gibt sich sowohl an der Dunkelfärbung der alkoholischen Lösung als auch an der nach etwa 10 Minuten eintretenden krystallinischen Abscheidung zu erkennen. Orangefarbene, bei 256—257° schmelzende Nadeln.

I. 0,1156 g gaben 0,2644 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
II. 0,1050 g „ 0,2391 g CO_2 „ 0,0462 g H_2O.
III. 0,0994 g „ 7,4 ccm N bei 20° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	62,16	62,38	62,10	— %
H	4,91	4,81	4,88	— „
N	8,53	—	—	8,59 „ .

α-Amido-*β*(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{17}H_{16}N_2SO_4$. Als o-Anisolsulfonacetonitril mit 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd in der üblichen Weise kondensiert wurde, begann aus der schwach bräunlich gefärbten Lösung das Reaktionsprodukt sich erst nach halbstündigem Erhitzen abzuscheiden. Es bildet nach dem Waschen mit Alkohol rhombische, bei 260° schmelzende Tafeln.

I. 0,1437 g gaben 0,3119 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.
II. 0,1734 g „ 12,5 ccm N bei 24° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	59,26	59,19	— %
H	4,68	4,70	— „
N	8,14	—	8,14 „ .

α-Amido-*β*(p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{18}H_{18}N_2SO_4$. Bereits nach 2 Minuten langem Erhitzen von p-Phenetolsulfonacetonitril mit dem früher genannten Aldehyd in alkoholischer, schwach alkalisch gehaltener Lösung setzte die Krystallabscheidung des Reaktionsproduktes ein. Nach dem Waschen mit heißem Alkohol bildete die Verbindung büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 272—273°.

I. 0,1080 g gaben 0,2375 g CO_2 und 0,0487 g H_2O.
II. 0,1076 g „ 7,2 ccm N bei 22° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	60,33	59,97	— %
H	5,06	5,01	— „
N	7,82	—	7,79 „ .

Was an den mitgeteilten Versuchsreihen besonders auffällt, ist die außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit, welche der 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd gegenüber den Arylsulfonacetonitrilen zeigt. Während der 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd, der gleichfalls gut mit den Nitrilen in Reaktion zu bringen ist, zur Umsetzung durchschnittlich eines 1—2 stündigem Erhitzens benötigt, ist bei dem Amidoaldehyd die Reaktion meist schon nach Minuten eingetreten. Begünstigt wird scheinbar diese Umsetzung durch die Schwerlöslichkeit der entstandenen Chinolinbase, doch scheint es, als wenn der Chinolinringschluß allein hierfür nicht maßgebend sein kann, da der in der vorliegenden Arbeit früher angeführte Chinolinringschluß aus 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril weniger prompt verläuft. Es macht den Eindruck, als wenn auch die Größe des Radikales R in SO_2R einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit habe, da beim p-Chlorbenzol- und p-Toluolradikal meist die größte, beim o-Anisolradikal meist die geringste Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde. Die Schmelzpunkte der aus Arylsulfonacetonitrilen und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd dargestellten α-Amido-β-arylsulfon-o-methoxychinoline liegen wesentlich höher als diejenigen der α-Amino-β-arylsulfonchinoline, von denen bereits verschiedene Vertreter von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop[1]) und von J. Tröger und H. Meinecke[2]) beschrieben sind, was vermutlich durch die orthoständige Methoxylgruppe bedingt ist.

Die α-Amido-β-arylsulfon-o-methoxychinoline sind Basen, bilden mit Mineralsäuren Salze, ihr NH_2 ist durch OH ersetzbar unter Bildung von Carbostyrilderivaten. Nascierender Wasserstoff entzieht ihnen nicht bloß die SO_2R-Gruppe und die NH_2-Gruppe, sondern reduziert auch gleichzeitig noch den Pyridinkern.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **104**, 335 (1922).
[2]) Dies. Journ. [2] **106**, 203 (1923).

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Zur Darstellung des Acetessiganilids.

Von

Heinrich Pfeiffer.

(Eingegangen am 9. August 1925.)

Das Acetessiganilid wurde zuerst von Knorr[1]) durch Erhitzen äquivalenter Mengen Anilin und Acetessigester im Autoklaven auf 120—150° dargestellt. Die Reaktionsmasse wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, in Kältemischung zur Krystallisation gebracht und dann umkrystallisiert. Nach dieser Methode erzielte Knorr $^1/_3$ der theoretischen Ausbeute.

Roos[2]) änderte das Knorrsche Verfahren dahin ab, daß er äquivalente Mengen im Paraffinbade 3—4 Stunden in starkwandigen Verschlußflaschen auf 120—135°, höchstens 140° erhitzte. Über die Ausbeute macht er keine Angaben. Der letzte Bericht stammt von Knorr und Reuter[3]), danach werden äquivalente Mengen der Komponenten im Einschlußrohr auf 130—140° 3—4 Stunden lang erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasserdampf destilliert, bis kein Anilin mehr übergeht und der Rückstand aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Gesamtausbeute auch hier $^1/_3$ der Theorie.

Gelegentlich einer Untersuchung, bei der Chlorlepidin benötigt wurde, veranlaßte mich Herr Geheimrat Professor Dr. Max Busch, zu versuchen, die Darstellungsmethode des als Ausgangsmaterial dienenden Acetessiganilids zu vereinfachen und nach Möglichkeit die Ausbeute zu verbessern. Nach einer Reihe von Versuchen fand ich, daß das Anilid sich in ein-

[1]) Ann. Chem. **236**, 75.
[2]) Ber. **21**, 624 (1888).
[3]) Ber. **27**, 1169 (1894).

fachster Weise mit einer Ausbeute von 50% der Theorie auf folgendem Wege gewinnen läßt:

Äquimolekulare Mengen Anilin (14 g) und Acetessigester (20 g) erhitzte ich im offenen Kölbchen auf dem Drahtnetz 15 Minuten lang auf 160°. Der Kolben wurde dann nach Abkühlen auf Zimmertemperatur in Kältemischung eingestellt. Nach kurzer Zeit erstarrte der Kolbeninhalt zu einer blättrig krystallinen Masse. Nach 1—2 stündigem Stehen wurde die Masse zerkleinert, mit Benzol-Ligroinmischung gewaschen und gut abgesaugt; so resultierten schneeweiße Blättchen vom Schmp. 86°. Aus der Waschflüssigkeit fielen nach einigem Stehen noch 1—2 g weißer Nädelchen an, die ebenfalls den Schmp. 86° zeigten. Aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von Petroläther den letzten Anteil gewinnen, der, aus wenig siedendem Benzol umkrystallisiert, ebenfalls vollkommen rein erhalten wird. Die Gesamtausbeute des analysenreinen Produktes betrug 13.5 g = 50% der Theorie.

Das so erhaltene Produkt zeigte das typische Verhalten des Acetessiganilids: die wäßrige Lösung gibt mit Ferrichloridlösung eine tiefviolette Färbung; ferner läßt es sich glatt in Oxylepidin vom Schmp. 222° und Chlorlepidin vom Schmelzpunkt 59° überführen. Eine zur Kontrolle ausgeführte N-Bestimmung ergab den erwarteten Wert.

0,1515 g bei 23° u. 736 mm = 11,1 ccm N, entsprechend 8,11% N.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$:		Gefunden:
N	7,9	8,11%.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme.[1]

1. Mitteilung:

Über das „Auftau-Schmelzdiagramm".

Von

Heinrich Rheinboldt.

(Experimentell bearbeitet mit **Kurt Hennig** und **Mariette Kircheisen.**)

(Eingegangen am 8. August 1925.)

Bei nicht metallischen Systemen treten der thermischen Analyse zahlreiche Schwierigkeiten entgegen, verursacht durch schlechtes Wärmeleitvermögen, geringe Krystallisationsfähigkeit und Neigung der Schmelzen zur Unterkühlung, so daß man — besonders bei rein organischen Systemen — zumeist nicht in der Lage ist, das Zustandsdiagramm zweier Stoffe mit der üblichen Exaktheit aufzunehmen. Häufig muß man sich darauf beschränken, das Ausfallen einer Phase mit dem Auge zu beobachten, und zumeist auf die Festlegung der eutektischen Krystallisation und der zugehörigen Haltezeiten verzichten. Ferner können Systeme mit kostbaren oder schwer zugänglichen Substanzen wegen des erheblichen Materialbedarfs nach der üblichen Methode nicht untersucht werden.[2] Daher war eine Methode wünschenswert, welche gestattet, Zustandsdiagramme der erwähnten Art bei geringem Materialverbrauch

[1] Vorgetragen in der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn am 15. XII. 1924; vgl. Z. f. angew. Chem. **38**, 391 (1925). Vgl. auch Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. (1925), Bd. I, S. 1169 ff.

[2] Vgl. z. B. Kremann u. Grasser, Monatsh. **37**, 730 (1916).

ebenso zuverlässig aufzunehmen, wie dies in normalen Fällen mittels der thermischen Analyse möglich ist.

Im folgenden besprechen wir eine derartige einfache Methode für die drei Fälle, daß

1. die Komponenten keine Verbindung miteinander bilden,
2. die Komponenten sich zu einer homogen schmelzenden Verbindung vereinigen, und
3. eine inhomogen schmelzende Verbindung beider Komponenten auftritt.

Dabei gilt als Voraussetzung, daß die Komponenten im geschmolzenen Zustande unbegrenzt mischbar, im festen Zustande dagegen ineinander unlöslich sind. In späteren Mitteilungen werden wir über Systeme mit Mischungslücken und Mischkrystallen berichten.

1. Abbildung 1 zeigt, daß in dem Zustandsdiagramm zweier Stoffe, die miteinander keine Verbindung bilden, nur

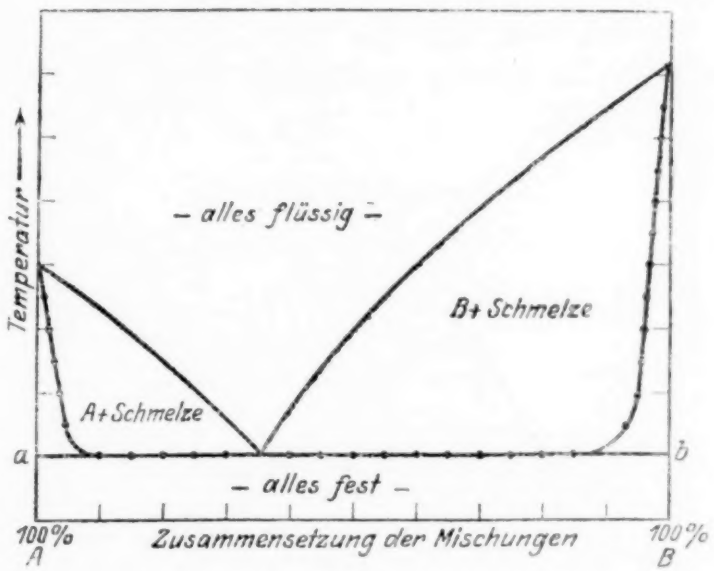


Abb. 1.

drei Punkte vorliegen, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, die beiden reinen Stoffe *A* und *B* sowie das eutektische Gemisch beider Stoffe. Alle anderen Mischungsverhältnisse weisen dagegen keinen scharfen Schmelzpunkt auf, sondern schmelzen unscharf nach vorangehendem Auftauen. Wie aus

dem Zustandsdiagramm hervorgeht, entspricht der Beginn des Schmelzens (Auftauen) der Temperatur der eutektischen, das Ende des Schmelzens der Temperatur der primären Krystallisation. Beginn und Ende des Schmelzens lassen sich scharf beobachten (s. u.); die zugehörige Temperatur sei als „Auftaupunkt“ [1]) und „Schmelzpunkt“ bezeichnet. Bei Gemischen, die relativ viel Eutektikum enthalten, liegt der „Auftaupunkt“ genau auf der eutektischen Horizontale $a - b$, verschiebt sich jedoch bei Gemischen, die in der Nähe der beiden reinen Stoffe A oder B liegen, praktisch nach deren Schmelzpunkt hin. Die „Auftaukurve“ — so wollen wir die Verbindungslinie der „Auftaupunkte“ benennen — nimmt also von dem Schmelzpunkt des Stoffes A einen Verlauf steil abwärts zu der eutektischen Horizontale $a - b$, folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor dem Stoffe B zu dessen Schmelzpunkt an. Durch die Kombination der „Auftaukurve“ mit der „Schmelzkurve“ ist das Zustandsdiagramm beider Stoffe eindeutig charakterisiert.

2. Für den Fall, daß zwei Stoffe sich zu einer homogen schmelzenden Verbindung vereinigen, weist das Zustands-

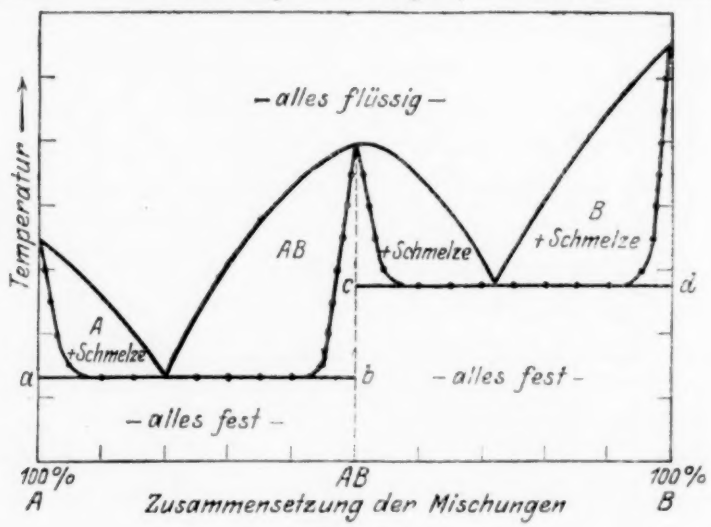


Abb. 2.

diagramm (Abb. 2) fünf Punkte auf, wo „Auftaupunkt“ und „Schmelzpunkt“ zusammenfallen: die beiden reinen Stoffe A

[1]) Die von uns früher eingeführte Bezeichnung „Taupunkt“ ist zu verlassen, da sie für andere Erscheinungen vergeben ist.

und B, die Verbindung AB und die beiden Eutektika der Verbindung mit den reinen Stoffen. Die „Auftaukurve“ verläuft also von dem Schmelzpunkt des Stoffes A steil abwärts zu der eutektischen Horizontale $a - b$, folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor der Lage der Verbindung AB steil zu deren Schmelzpunkt empor, um kurz danach wiederum zu der zweiten eutektischen Horizontale $c - d$ abzufallen, der sie über das zweite Eutektikum hinaus folgt, um schließlich im Schmelzpunkt des Stoffes B sich mit der Schmelzkurve zu vereinigen. Die „Auftaukurve“ gewährt also durch die Festlegung der eutektischen Horizontalen — bereits mit wenigen Versuchen — ein eindeutiges Urteil über die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung und weist scharf auf die Zusammensetzung der Verbindung hin.

3. Das Zustandsdiagramm zweier Stoffe, die sich zu einer inhomogen schmelzenden Verbindung vereinigen (Abb. 3), ent-

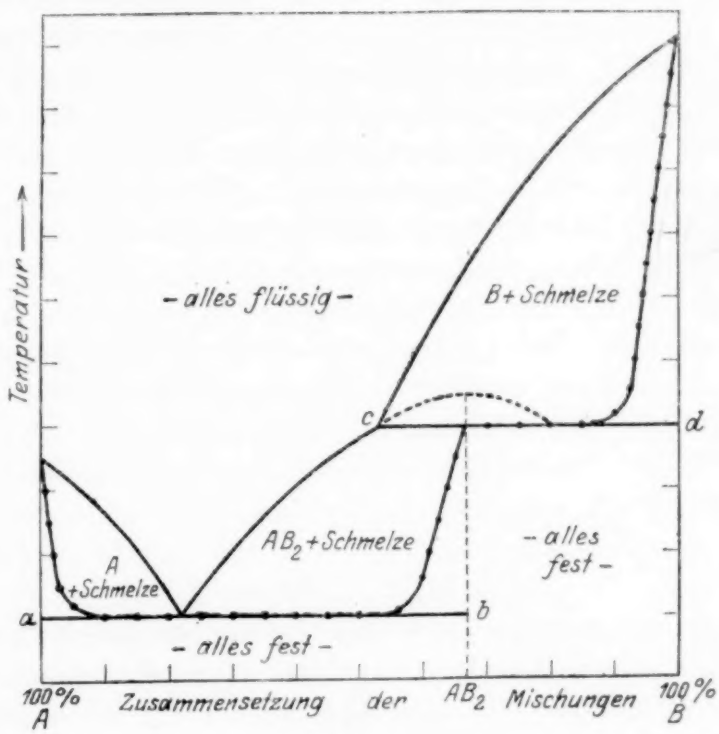


Abb. 3.

hält wiederum nur drei Punkte scharfen Schmelzens, die der „Auftau“- und „Schmelzkurve“ gemeinsam sind: die beiden

reinen Stoffe A und B sowie das Eutektikum der Verbindung AB_2 mit dem Stoffe A. Aber die „Auftaukurve“ gibt auch in diesem Falle die Zusammensetzung der Verbindung genau an. Sie verläuft von dem Schmelzpunkt des Stoffes A zu der eutektischen Geraden $a - b$, folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor der Lage der Verbindung AB_2 an, um bei dieser in die zweite Horizontale $c - d$ einzumünden, der sie bis kurz vor den reinen Stoff B folgt und in dessen Schmelzpunkt endet. Die „Auftaukurve“ weist also eindeutig auf das hypothetische Maximum der Schmelzpunktskurve hin; damit wird eine Genauigkeit erreicht, wie sie mittels der thermischen Analyse nur möglich ist, wenn die Haltezeiten gemessen werden können.

Es sei betont, daß bereits im Jahre 1909 A. Stock[1]) nach demselben Gedankengang die Schwefel–Phosphorverbindungen untersuchte, indem in einem einfachen Apparate die Temperatur des Zusammensinterns des Substanzgemisches bestimmt wurde. Stock begründet die Methode für den Fall 2 und empfiehlt in einer besonderen Mitteilung[2]) die „Sinterpunktskurve“ als „einfaches Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten“. Später scheint die Methode jedoch keine Anwendung mehr gefunden zu haben. Die „Sinterpunkte“ stehen auch in keiner begründeten Beziehung zu dem Zustandsdiagramm und sind nicht eindeutig reproduzierbar. Daher haben wir unseren Untersuchungen die „Auftaupunkte“ zugrunde gelegt, die von verschiedenen Beobachtern stets bei derselben Temperatur gefunden werden und mit der Temperatur der eutektischen Krystallisation zusammenfallen.[3])

Arbeitsweise.

Die Arbeitsweise nach der Auftau–Schmelzmethode ist sehr einfach: Systematisch variierte Gemische zweier Stoffe werden in kleinen Porzellanschälchen, in die sie unmittelbar

[1]) A. Stock, Ber. **42**, 2069 (1909).

[2]) A. Stock, Ber. **42**, 2059 (1909).

[3]) Dieser Temperaturpunkt wurde auch von Stock (a. a. O.) als Temperatur des „ersten Feuchtwerdens“ beobachtet.

eingewogen werden, durch Einbringen in ein Heizbad vorsichtig verschmolzen und gut durchmischt. Man läßt im Exsiccator erkalten und pulvert die erstarrten Schmelzen in den Schälchen selbst mit Hilfe kleiner Pistille, die man aus Glasstäben formt. Auf diese Weise kommt man mit sehr geringen Substanzmengen aus. Das Verfahren ist allerdings nicht in allen Fällen anwendbar; falls eine der Substanzen bei höherer Temperatur flüchtig oder feuchtigkeits- bzw. luftempfindlich ist, muß das Zusammenschmelzen in kleinen (ev. verschlossenen) Reagenzgläschen vorgenommen werden. Die heiße Schmelze wird in einen kleinen Mörser ausgegossen und nach dem Erstarren fein gepulvert; der beim Ausgießen an den Wänden des Gläschens erstarrte Rest der Schmelze wird mittels eines Spatels, den man durch Flachschleifen der Spitze einer Stricknadel erhält, möglichst restlos entfernt und mit dem übrigen Teile vereinigt. Für dieses Verfahren bedarf man etwas mehr Substanz.

Ein Teil des erhaltenen Pulvers des Substanzgemisches wird in ein dünnwandiges Schmelzpunktsröhrchen üblicher Form eingefüllt und mit Hilfe eines Glasstäbchens fest zusammengestampft; das Glasstäbchen läßt man auf der Substanzsäule, die eine Höhe von 3—4 mm haben soll, ruhen. Das so beschickte Röhrchen wird in einem Schmelzpunktsapparat an dem Thermometer so befestigt, daß die Substanz neben dem Quecksilbergefäß liegt. Am geeignetsten erwies sich die von Anthes[1]) modifizierte Form des Thieleschen Schmelzpunktsapparates[2]) oder der einfache durch Abb. 4 veranschaulichte Apparat[3]), bei denen zwei Schmelzpunktsröhrchen seitlich in das Bad eingeführt werden können. Mit diesen Apparaten kann man zudem gleichzeitig zwei Gemische verschiedener Zusammensetzung untersuchen.

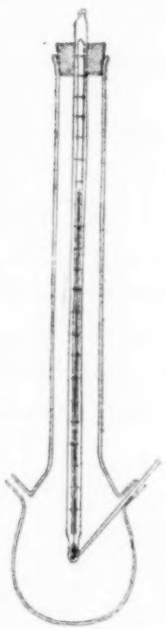


Abb. 4.

[1]) E. Anthes, Chem.-Ztg. **35**, 1375 (1911).

[2]) Joh. Thiele, Ber. **40**, 996 (1907).

[3]) der im hiesigen Institut auch zu Schmelzpunktsbestimmungen benutzt wird.

Wird der Schmelzpunktsapparat langsam erhitzt, so beobachtet man bei einer bestimmten Temperatur ein Auftauen der Substanz, das sich im auffallenden Licht — namentlich bei schräg-seitlicher Beleuchtung — durch Spiegelung an der Glaswand deutlich zu erkennen gibt. Diese Temperatur entspricht dem „Auftaupunkt“ (Schmelzbeginn). Bei weiterem Erhitzen wird die Substanz weich, sintert allmählich zusammen und bildet eine trübe Flüssigkeit, in der man ein Krystallskelett sieht, dessen weiteres Schicksal man im durchfallenden Licht — am besten mit der Lupe — verfolgt. Nach dem Erweichen der Substanz senkt man das Glasstäbchen in die Schmelze ein und rührt bei vorsichtigem Weitererhitzen (pro 1° Temperatursteigerung etwa 2—3 Minuten) damit beständig um, so daß die Kryställchen vom Boden des Schmelzpunktsröhrchens entfernt werden. Die Temperatur, bei der die letzten Kryställchen eben verschwinden, ist der „Schmelzpunkt“ (Schmelzende).

Der „Auftaupunkt“ läßt sich sehr scharf beobachten, häufig leichter als der „Schmelzpunkt“, namentlich bei tief gefärbten Schmelzen. Bei völlig undurchsichtigen Schmelzen wird man daher die Auftaukurve allein aufnehmen. Damit die Auftaupunkte genau in die eutektische Horizontale fallen, müssen die Ausgangsstoffe vollkommen rein sein, d. h. einen scharfen Schmelzpunkt besitzen; es genügt, wenn das Auftauen und Durchschmelzen innerhalb eines, höchstens zweier Grade erfolgt (vgl. dazu Nr. 10).

Die Vorzüge der „Auftau–Schmelzmethode“ sind einleuchtend. Durch die Kombination zweier Kurven und die fortlaufende Festlegung der eutektischen Horizontalen wird die Sicherheit der Untersuchung erhöht. Daher genügt die Prüfung weniger Mischungsverhältnisse, wenn es nur darauf ankommt, ein Urteil über die eventuelle Existenz einer Verbindung zweier Stoffe zu gewinnen. Da zudem bei dem Schmelzprozeß Überschreitungserscheinungen analog der Unterkühlung nicht vorkommen, so ist diese Hauptschwierigkeit, mit der die thermische Analyse, vor allem bei organischen Systemen, zu kämpfen hat, beseitigt. Ein ganz wesentlicher Vorteil der Methode liegt ferner darin, daß es möglich ist, ein ganzes

Zustandsdiagramm mit Bruchteilen von einem Gramm Substanz aufzunehmen, so daß man die Auftau–Schmelzmethode den bisherigen Untersuchungsverfahren gegenüber geradezu als eine Mikromethode bezeichnen darf. Hierdurch werden Untersuchungen ermöglicht, die bisher nicht durchführbar waren.

Beispiele.

Wir haben uns von der Brauchbarkeit der „Auftau–Schmelzmethode" durch die Untersuchung zahlreicher anorganischer, anorganisch-organischer und rein organischer binärer Systeme überzeugt und werden dies im folgenden durch einige Beispiele rein organischer Systeme[1]), welche einen Vergleich mit den Resultaten der thermischen Analyse gestatten, für die drei eingangs erwähnten Typen von Zustandsdiagrammen belegen.

I.

Systeme zweier Stoffe, die miteinander keine Verbindung bilden.

1. Naphthalin : p-Nitrophenol (H.).

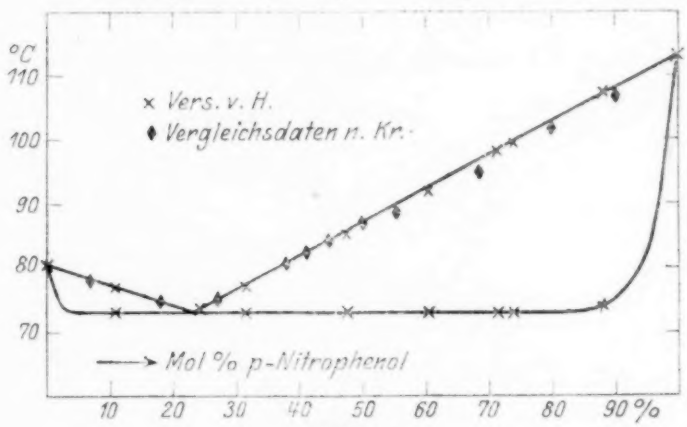


Abb. 5.

Dieses System dient als Beispiel für ein Schmelzdiagramm, in dem die Löslichkeitslinien der beiden Stoffe vollständig geradlinig verlaufen, wie dies in der Regel nur bei anorganischen Stoffen zu beobachten ist. Das System wurde mittels der thermischen Analyse von Kremann[2]) untersucht, und das

[1]) Über die anderen Systeme wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

[2]) R. Kremann, Monatsh. 25, 1291 (1904).

Eutektikum bei 23 Mol.-Proz. p-Nitrophenol mit einem Schmelzpunkt von 73° gefunden. Unsere Resultate stimmen mit diesen Angaben vollkommen überein.

Das Naphthalin wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; das p-Nitrophenol wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol vollends gereinigt. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. p-Nitrophenol	0,0	11,8	25,3	33,3	49,8	62,3	73,0
	75,7	89,1	100,0				
Mol.-Proz. p-Nitrophenol	0,0	11,0	23,8	31,5	47,7	60,4	71,4
	74,2	88,3	100,0				
Auftaupunkt	80,0	73,0	73,0	73,0	73,0	73,0	73,0
	73,0	73,5	111,5°				
Schmelzpunkt	80,5	77,0	73,5	77,0	85,0	92,0	98,0
	99,2	107,5	113,0°.				

Ein ähnliches Bild zeigt das System p-Nitrophenol: Pikrinsäure.[1])

2. α-Naphthol : β-Naphthylamin (K.).

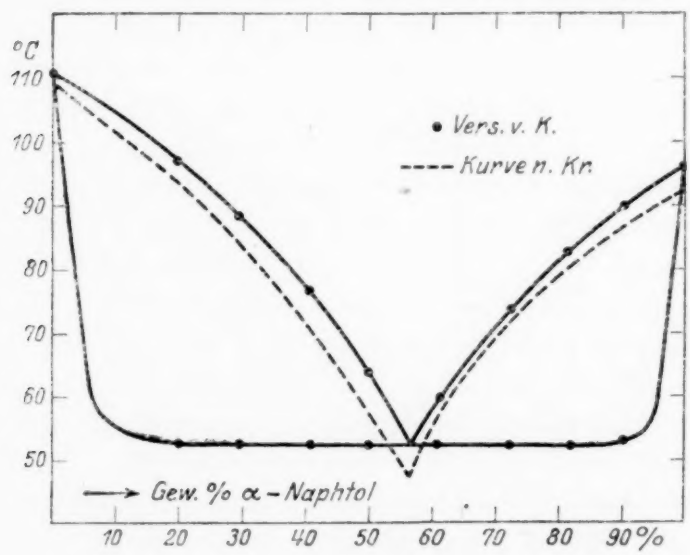


Abb. 6.

Das System α-Naphthol : β-Naphthylamin zeigt das übliche Bild zweier Stoffe, die miteinander keine Verbindung bilden.

[1]) R. Kremann u. O. Rodinis, Monatsh. 27, 154 (1906); vgl. darüber Dissert. von M. Kircheisen.

Die Schmelzlinien nehmen einen gekrümmten Verlauf und schneiden sich in einem Eutektikum, das von Kremann und Strohschneider[1]) bei 56,5 Gew.-Proz. Naphthylamin und 47° gefunden wurde.

Nach unseren Versuchen liegt das Eutektikum ebenfalls bei 56,5% Naphthylamin, aber 5° höher. Die Schmelzpunktskurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Erstarrungskurve nach Kremann, liegt jedoch durchweg höher, wie auch die reinen Komponenten selbst einen höheren Schmelzpunkt besitzen, als dort angegeben ist.

Das α-Naphthol wurde unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, β-Naphthylamin wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol rein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. α-Naphthol . .	0,0	19,8	29,5	40,6	49,8	60,6	71,9
	80,8	90,2	100,0				
Auftaupunkt	109,5	53,0	52,5	52,5	52,0	52,0	52,0
	52,0	52,5	95,0°				
Schmelzpunkt	111,0	97,5	88,0	77,0	64,0	60,0	74,0
	83,0	90,0	96,0°.				

3. Brenzcatechin : Naphthalin (H. und K.).

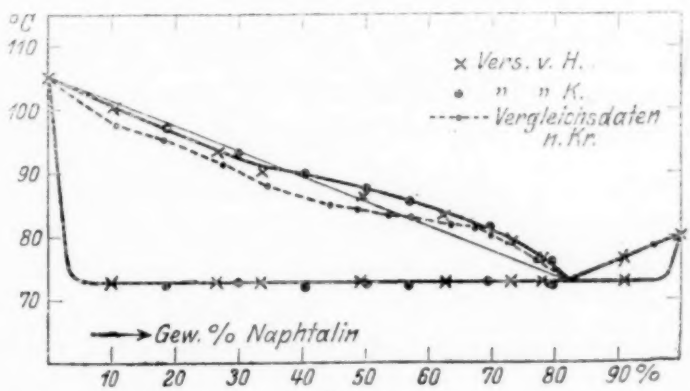


Abb. 7.

Dieses System wurde untersucht als Beispiel für das Auftreten von Inflexionspunkten. Diese Erscheinung wird von Kremann damit erklärt, „daß im Schmelzfluß eine Verbindung der beiden Komponenten vorliegt, die infolge ihrer Dissoziation im flüssigen Zustande die schwer lösliche Kom-

[1]) R. Kremann u. W. Strohschneider, Monatsh. **39**, 539 (1918).

ponente (das Dioxybenzol) als festen Bodenkörper ausscheidet." Kremann und Janetzky[1]) fanden das Eutektikum bei etwa 81% Naphthalin und 72,5°. Nach unseren Versuchen liegt das Eutektikum bei 82 Gew.-Proz. Naphthalin, und die Auftaulinie verläuft bei 72,5°. Die Schmelzpunktskurve zeigt das charakteristische Bild einer Inflexionskurve, indem sie von dem anfänglich konkaven Verlauf in einen konvexen übergeht; allerdings ist die Depression im mittleren Teil der Kurve nicht so stark wie sie von Kremann gefunden wurde. Dasselbe Ergebnis tritt bei den Systemen Hydrochinon: Naphthalin[2]) und Naphthalin: Resorcin[2]) hervor.

Das Brenzcatechin wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten; über die Reinigung des Naphthalins siehe unter 1. Die Gemische wurden im Röhrchen zusammengeschmolzen.

Gew.-Proz. Naphthalin	0,0	10,1	18,6	26,5	30,2	33,3	40,5	49,3	50,2
	57,0	62,6	69,4	72,7	78,1	79,4	90,8	100,0	
Auftaupunkt . . .	104,0	73,0	72,0	73,0	72,5	73,0	72,0	73,0	72,5
	72,0	73,0	72,5	73,0	73,0	72,0	73,0	79,0°	
Schmelzpunkt . . .	104,5	100,0	97,0	93,0	93,0	90,0	90,0	86,0	88,0
	85,5	83,0	82,0	79,0	76,0	76,5	76,0	80,0°.	

II.

Systeme zweier Stoffe, die eine homogen schmelzende Verbindung bilden.

4. β-Naphthylamin: s-Trinitrobenzol (H.).

Als Beispiel einer Schmelzkurve mit einem ausgesprochenen Maximum, die zudem ein großes Existenzgebiet der Verbindung aufweist, wählten wir das System β-Naphthylamin: s-Trinitrobenzol. Die Auftaukurve weist scharf auf die Lage der äquimolekularen Verbindung mit dem Schmp. 163° hin (40,2% Naphthylamin). Die von Sudborough[3]) präparativ dargestellte Molekülverbindung derselben Zusammensetzung besitzt den Schmp. 162°. Das Erstarrungsdiagramm beider Stoffe wurde von Kremann und Grasser[4]) aufgenommen, und das Maximum

[1]) R. Kremann u. E. Janetzky, Monatsh. **33**, 1058 (1912).

[2]) R. Kremann u. E. Janetzky, a. a. O.; vgl. Dissert. K. Hennig.

[3]) J. J. Sudborough, Proc. Chem. Soc. **17**, 44; Journ. Chem. Soc. **79**, 522; Chem. Zentralbl. **1901**, I, 835.

[4]) R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh. **37**, 743 (1916).

der Kurve bei 161° und etwa 40% Naphthylamin gefunden, die beiden Eutektika bei 9% und 108°, sowie bei 82% und 98°. Die Lage der Eutektika stimmt mit unseren Versuchen vollkommen überein, allerdings verläuft die Auftaulinie etwas höher, bei 109° bzw. 100°.

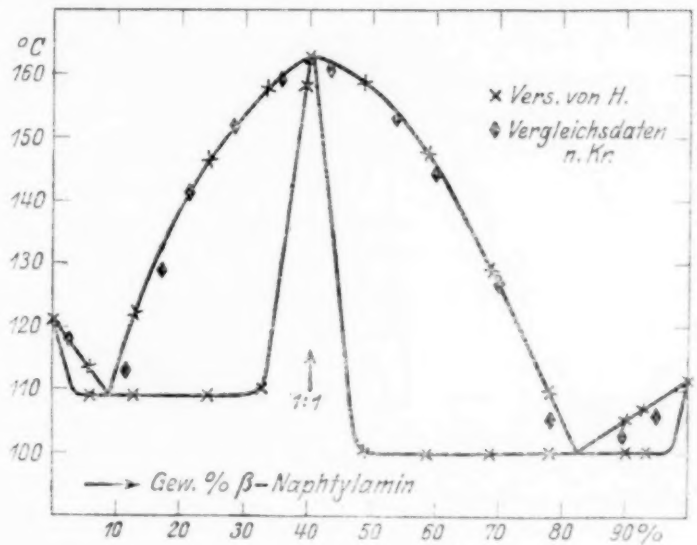


Abb. 8.

Das Trinitrobenzol wurde aus Salpetersäure und Benzol umkrystallisiert; über die Reinigung des β-Naphthylamins siehe unter 2. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen. Obwohl die Schmelzen tiefrot sind, ließen sich die Beobachtungen ohne Schwierigkeit ausführen.

Gew.-Proz. β-Naphthylamin	0,0	6,0	12,5	24,0	33,0	39,9	49,1
	58,7	68,5	78,0	89,8	93,2	100,0	
Auftaupunkt	120,5	109,0	109,0	109,0	110,0	158,0	100,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	109,5°	
Schmelzpunkt	121,0	114,0	122,0	147,0	158,0	163,0	159,0
	148,0	128,5	109,5	105,0	107,0	111,0°.	

5. Naphthalin : Pikrinsäure (H. u. K.).

In diesem Diagramm, das ebenfalls eine äquimolekulare Verbindung mit großem Existenzgebiet aufweist, ist das Maximum der Schmelzpunktskurve bereits merklich abgeflacht. Das System Naphthalin : Pikrinsäure ist mittels der thermischen Analyse schon von R. Kremann[1] (I), A. Saposchnikow und

[1] R. Kremann, Monatsh. 25, 1250 (1904).

W. Rdultowsky[1]) (II), sowie von E. Rudolfi[2]) (III) untersucht worden; die präparativ dargestellte Molekülverbindung wurde beschrieben von J. Fritzsche[3]) (IV), C. Graebe[4]) (V), sowie W. P. Jorissen und J. Rutten[5]) (VI). Die wichtigsten An-

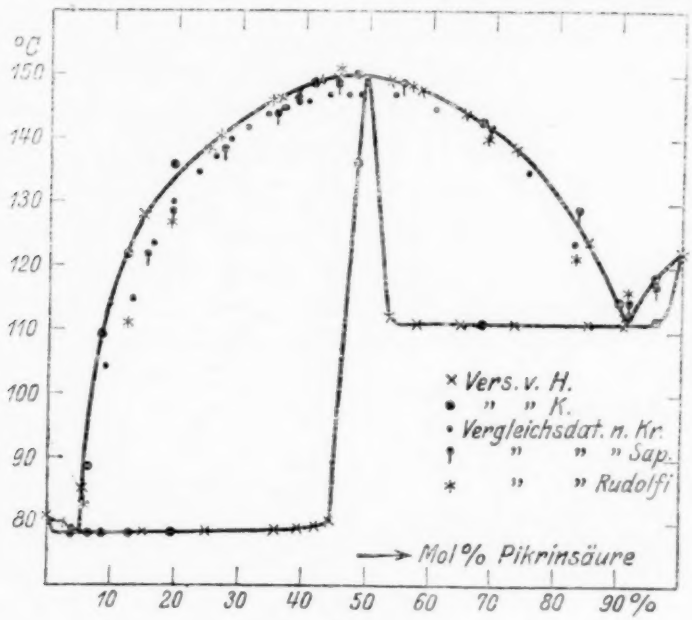


Abb. 9.

gaben dieser Autoren sind mit den Resultaten unserer eigenen Untersuchung (VII) nachstehend zusammengestellt:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Schmp. der Verbindung:						
147°	149,5°	151,5°	149°	149,5°	151,5°	150,2°
Eutekt. bei Mol.-Proz. Pikrinsäure:						
4 92	12 91,4	4,6 90,0	—	—	—	5 91,5
Schmp. der Eutektika:						
78° 111°	77,5° 115°	78° 114°	—	—	—	78° 111°.

Wie man aus der Zusammenstellung ersieht, stimmen die Ergebnisse unserer Untersuchung mit den Resultaten der ther-

[1]) A. Saposchnikow u. W. Rdultowsky, Z. f. phys. Chem. **49**, 688 (1904).

[2]) E. Rudolfi, Z. f. phys. Chem. **66**, 729 (1909).

[3]) J. Fritzsche, J. **10**, 457 (1857); dies. Journ. [1] **73**, 285 (1858); Chem. Zentralbl. **1858**, 178; Ann. Chem. **109**, 248 (1859).

[4]) C. Graebe, Ann. Chem. **163**, 365 (1872).

[5]) W. P. Jorissen u. J. Rutten, Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1608.

mischen Analyse befriedigend überein. Die Auftaukurve ließ sich ohne Schwierigkeiten aufnehmen und weist scharf auf die Lage der Verbindung hin. Die Schmelzpunktskurve zeigt nur bei den naphthalinreichen Schmelzen einige Abweichungen.

Die Pikrinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol schmelzpunktsrein erhalten; über die Reinigung des Naphthalins siehe unter 1. Die Substanzen wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. Pikrinsäure	0,0	7,5	9,5	11,0	13,9	20,9	23,8	30,3
	37,6	50,4	53,3	56,2	59,5	62,9	67,1	71,3
	77,0	79,3	83,1	91,1	94,6	94,7	97,6	100,0
Mol.-Proz. Pikrinsäure	0,0	4,3	5,5	6,5	8,3	12,9	14,9	19,6
	25,2	36,2	39,0	41,8	45,1	48,7	53,3	58,1
	65,2	68,2	73,3	85,1	90,7	90,9	95,8	100,0
Auftaupunkt	80,0	78,0	78,5	78,0	78,0	78,5	78,5	78,5
	78,5	79,0	79,5	79,5	80,0	137,0	112,0	111,0
	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0	112,0	122,2°
Schmelzpunkt . . .	80,5	79,0	85,0	99,0	109,5	122,0	128,0	136,0
	138,5	146,5	147,0	149,0	149,5	150,0	149,0	147,5
	144,0	143,0	138,5	124,0	115,0	112,5	118,5	122,5°.

6. β-Naphthylamin : Nitrosodimethylanilin (H. u. K.).

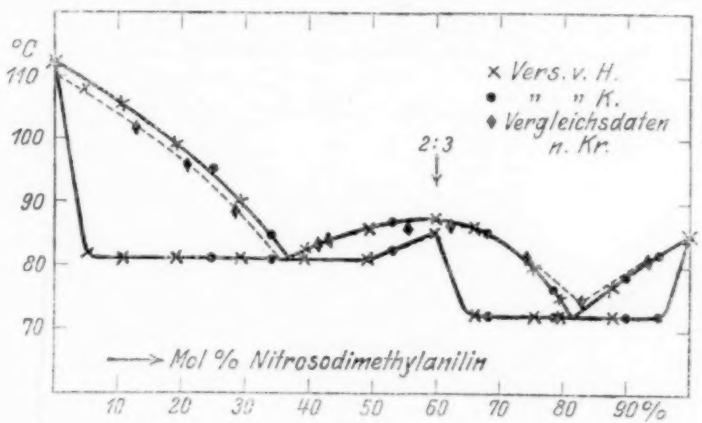


Abb. 10.

Noch stärker abgeflacht ist das Maximum der Schmelzpunktskurve in dem System β-Naphthylamin: Nitrosodimethylanilin; die Auftaupunktskurve weist eindeutig auf das Vorliegen einer Verbindung der Zusammensetzung 2:3 hin (60 Mol.-Proz. Nitrosodimethylanilin), die den Schmp. 87° besitzt. Kremann[1]) fand den Erstarrungspunkt der Verbindung bei 86°

[1]) R. Kremann, Monatsh. **25**, 1322 (1904).

und die beiden Eutektika bei 35 bzw. 82 Mol.-Proz. Nitrosodimethylanilin und 81° bzw. 75°. Nach unseren Versuchen liegen die Eutektika bei 36,5 bzw. 82 Mol.-Proz. und besitzen den Schmp. 81° bzw. 72°. Obwohl die Schmelzen dunkelgrün sind, ließen sich die Beobachtungen unschwer durchführen.

Das Nitrosodimethylanilin wurde aus Wasser umkrystallisiert; über die Reinigung des β-Naphthylamins siehe bei 2. Die Schmelzen der Komponenten wurden im Schälchen hergestellt.

Gew.-Proz. Nitrosodimethylanilin	0,0	5,3	11,1	20,1	25,3	30,4	35,1
	40,7	50,7	54,3	61,2	67,0	69,2	76,4
	79,5	80,4	88,4	90,3	95,5	100,0	
Mol.-Proz. Nitrosodimethylanilin	0,0	5,1	10,6	19,3	24,4	29,4	34,0
	39,5	49,5	53,1	60,1	65,9	68,2	75,5
	78,7	79,6	87,9	89,9	95,3	100,0	
Auftaupunkt	110,0	82,0	81,0	81,0	81,5	81,0	81,5
	81,0	81,0	82,5	85,0	72,0	72,5	72,0
	72,0	72,0	72,0	72,0	72,5	84,0°	
Schmelzpunkt	111,0	108,0	106,0	99,0	95,0	90,0	85,0
	82,5	85,5	87,0	87,0	86,0	85,0	80,0
	76,5	75,5	77,0	78,5	81,5	85,0°.	

7. Phenol : Pikrinsäure (H.).

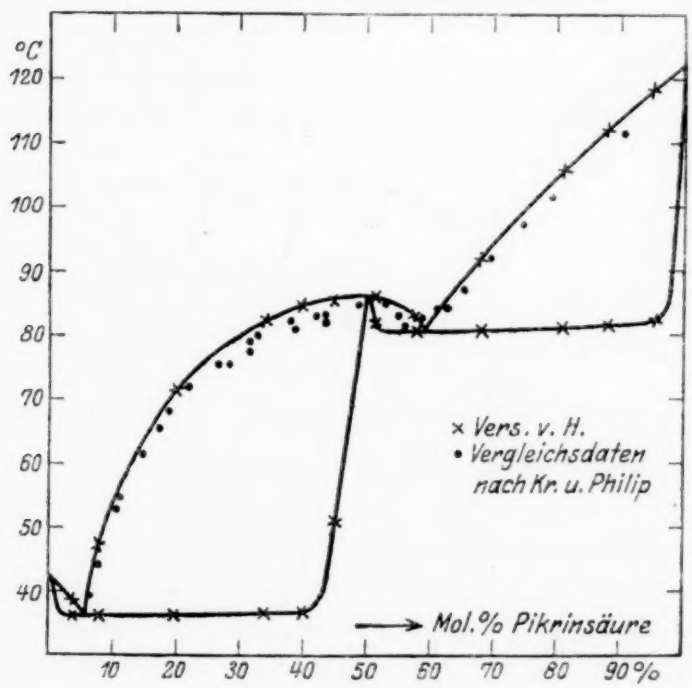


Abb. 11.

Ein sehr stark abgeflachtes Maximum der Schmelzpunktskurve finden wir in dem System Phenol : Pikrinsäure, das bereits von J. Ch. Philip[1]) (I) und R. Kremann[2]) (II) mittels der thermischen Analyse untersucht wurde. Beide Autoren fanden das Maximum bei 50 Mol.-Proz., entsprechend einer Verbindung des Verhältnisses 1 : 1. Die Befunde dieser Untersuchungen sind mit den Resultaten nach der Auftau–Schmelzmethode (III) nachstehend zusammengestellt:

	I.	II.	III.
Schmelzpunkt der Verbindung . .	83,1°	85°	86°
Eutekt. bei Mol.-Proz. Pikrinsäure	6 58	7 59	5,8 59
Schmelzpunkt der Eutektika . .	36° 80,6°	36° 80°	36° 80,5°.

Die Resultate nach den verschiedenen Methoden stimmen also miteinander überein. Die Auftaukurve weist eindeutig auf eine äquimolekulare Verbindung hin[3]); für die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung 1-Phenol : 2-Pikrinsäure (66,7 Mol.-Proz. Pikrinsäure), die von R. von Goedike[4]) auf präparativem Wege dargestellt wurde und einen Schmelzpunkt von 53° besitzen soll, ergeben sich keine Anhaltspunkte.

Der bei 183° übergehende Anteil käuflichen Phenols wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert; über die Reinigung der Pikrinsäure vergleiche bei 5. Die gelb gefärbten Schmelzen der Komponenten wurden im Röhrchen hergestellt.

Gew.-Proz. Pikrinsäure .	0,0	9,0	16,9	37,2	55,5	61,7	66,7	71,6
	76,9	83,7	91,2	94,7	98,0	100,0		
Mol.-Proz. Pikrinsäure .	0,0	3,9	7,7	19,5	33,9	39,8	45,1	50,9
	57,8	67,8	81,0	88,0	95,3	100,0		
Auftaupunkt	41,5	36,0	36,0	36,2	36,3	36,5	51,0	81,5
	80,5	80,5	81,0	81,5	82,0	122,2°		
Schmelzpunkt	42,5	39,0	47,0	71,5	82,5	84,5	85,0	86,0
	83,0	92,0	106,0	112,0	118,0	122,5°.		

[1]) J. Ch. Philip, Journ. Chem. Soc. **83**, 814 (1903); J. **1903**, 45; Proc. Chem. Soc. **19**, 143; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 7.

[2]) R. Kremann, Monatsh. **25**, 1241 (1904).

[3]) Die aus der Schmelze isolierte Verbindung besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung 1 : 1; gelbe Nadeln vom Schmp. 83°, Philip, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 7.

[4]) R. v. Goedike, Ber. **26**, 3043 (1893).

8. Harnstoff: Phenol (H.).

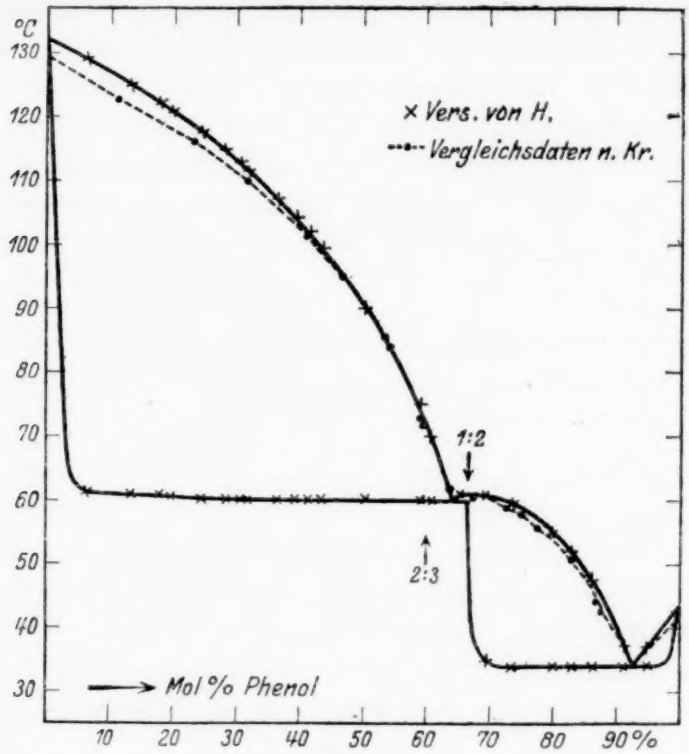


Abb. 12.

In diesem System zeigt die Schmelzpunktskurve kein ausgebildetes Maximum mehr, sie besitzt vielmehr bereits Ähnlichkeit mit den Kurvenbildern, die für ein verdecktes Maximum typisch sind und sich durch einen Umwandlungspunkt kennzeichnen. Man könnte daher aus dem Verlauf der Schmelzpunktskurve eventuell auf das Vorliegen einer inhomogen schmelzenden Verbindung der Zusammensetzung 3-Phenol: 2-Harnstoff (60 Mol.-Proz. Phenol) oder der äquimolekularen Verbindung beider Komponenten schließen. Der Verlauf der Auftaukurve läßt aber keinen Zweifel darüber zu, daß wir es in diesem System mit einer homogen schmelzenden Verbindung von 2-Phenol: 1-Harnstoff zu tun haben (66,7 Mol.-Proz. Phenol; Schmp. 61°). Die beiden Eutektika mit dem Schmp. 60° und 34° liegen bei 64,5 und 93 Mol.-Proz. Phenol. Das Auftau-Schmelzdiagramm stimmt mit dem von Kremann und Rodinis[1]) aufgenommenen Zustandsdiagramm beider Stoffe

[1]) R. Kremann u. O. Rodinis, Monatsh. 27, 138 (1906).

gut überein; wesentliche Abweichungen zeigen sich nur in den an Harnstoff reichsten Gemischen, dessen Schmelzpunktvon Kremann mit 129°, von uns mit 132° eingetragen wird. Auch die Resultate der Untersuchung von J. Ch. Philip[1]), der die Gefrierpunkte von Gemischen mit 100—60,5 Mol.-Proz. Phenol bestimmte, fügen sich unserer Schmelzpunktskurve zwanglos ein. Auf präparativem Wege wurde eine Molekülverbindung gleicher Zusammensetzung von H. Eckenroth[2]) erhalten.

Harnstoff wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; bezüglich des Phenols siehe bei 7. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. Phenol	0,0	9,6	19,4	25,4	27,9	33,7	38,3	40,9	41,4
	47,6	50,3	52,5	54,6	61,6	69,7	71,1	74,5	75,0
	78,0	81,5	86,4	88,5	91,0	94,5	96,7	100,0	
Mol.-Proz. Phenol	0,0	6,4	13,3	17,9	19,8	24,5	28,4	30,7	31,1
	36,7	39,3	41,4	43,4	50,6	59,5	61,1	65,1	65,7
	69,4	73,8	80,2	83,1	86,6	91,6	94,9	100,0	
Auftaupunkt . .	131,0	61,0	61,0	61,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	59,5	59,5
	34,5	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	42,0°	
Schmelzpunkt . .	132,0	129,0	125,0	122,0	121,0	118,0	115,0	113,0	111,5
	107,5	104,0	102,0	99,0	90,0	75,0	70,0	60,0	60,5
	60,5	59,5	55,0	52,0	48,0	37,0	37,0	42,5°.	

9. Benzamid : Nitrosodimethylanilin (K.).

Mit diesem System gelangen wir zu dem Grenzfall einer vollkommenen Abflachung des Maximums der Schmelzpunktskurve, so daß ein Ast auftritt, der die beiden Eutektika praktisch geradlinig verbindet. Kremann und Wlk[3]), die das Zustandsdiagramm aufnahmen, fanden die Eutektika bei 23 und 30 Gew.-Proz. Benzamid und der gleichen Temperatur von 65°. Da innerhalb des durch die beiden Eutektika begrenzten

---

[1]) J. Ch. Philip, Journ. Chem. Soc. **83**, 823 (1903); J. **1903**, 45; Proc. Chem. Soc. **19**, 143; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 7. Eutektikum bei 93—93,5 Mol.-Proz. Phenol und 35°; Schmelzpunkt der Verbindung 61°. Die Analyse der aus der Schmelze isolierten Verbindung ergab das Molekularverhältnis 1 : 2,2.

[2]) Hugo Eckenroth, Arch. Pharm. [3] **24**, 623; Chem. Zentralbl. **1886**, 672; J. **1886**, 548. Schmp. 61°.

[3]) R. Kremann u. O. Wlk, Monatsh. **40**, 75 (1919).

Stückes bei 28,7% Benzamid[1]) das Mischungsverhältnis 2 Mol. Nitrosodimethylanilin : 1 Mol. Benzamid liegt, schließen sie auf das Vorliegen einer Verbindung dieser Zusammensetzung.

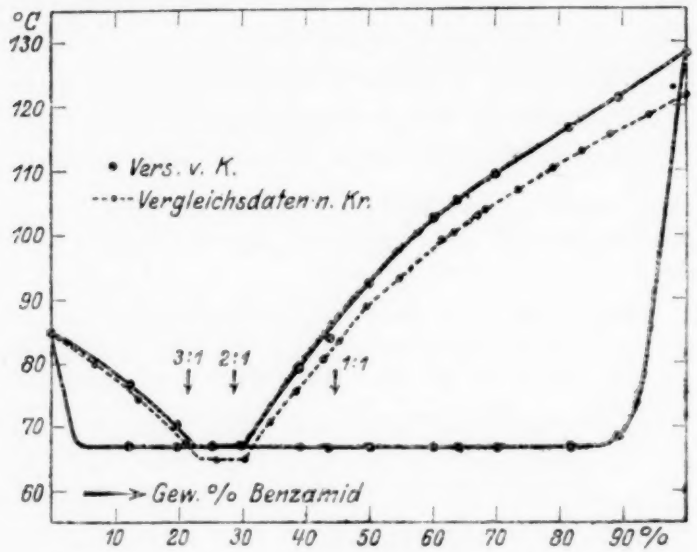


Abb. 13.

Die Auftau–Schmelzkurve zeigt prinzipiell denselben Verlauf wie die Kremannsche Erstarrungskurve. Die beiden Eutektika liegen ebenfalls bei 23 und 30% Benzamid, jedoch 1,5° höher, wie auch die Schmelzpunkte der benzamidreichen Gemische jeweils höher liegen als die Erstarrungspunkte nach Kremann, da reines Benzamid 6,5° höher schmilzt als nach der Kremannschen Kurve. Über die Zusammensetzung der Verbindung vermag in diesem Falle auch die Auftaukurve keine Auskunft zu geben, da sie mit dem horizontalen Kurvenast zusammenfällt.

Benzamid und Nitrosodimethylanilin wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; die Komponenten wurden im offenen Schälchen zusammengeschmolzen. Trotz der dunkelblaugrünen Farbe bereitete die Beobachtung keine besonderen Schwierigkeiten.

Gew.-Proz. Benzamid . . .	0,0	11,9	19,6	25,0	29,7	39,3	43,4
	50,1	59,9	63,8	69,9	81,5	89,5	100,0
Auftaupunkt	84,5	66,5	66,5	66,5	66,5	66,5	66,5
	67,0	66,5	67,0	66,5	67,0	68,5	127,0°
Schmelzpunkt	85,0	77,0	70,5	67,0	67,0	79,5	84,0
	92,5	102,5	105,0	109,0	115,5	121,0	128,0°.

[1]) Nicht bei 26,4%, wie dort angegeben ist.

10. m-Oxybenzaldehyd : Pikrinsäure (K.).

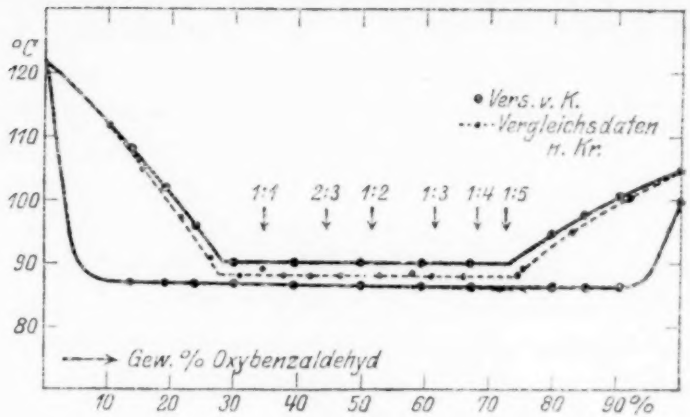


Abb. 14.

Dieses System ist ein krasser Fall desselben Typs, indem der horizontale Mittelast der Erstarrungskurve sich fast über das halbe Diagramm hin erstreckt. Die beiden Eutektika wurden von Kremann und Pogantsch[1]) bei 27 und 74 Gew.-Proz. Oxybenzaldehyd und jeweils 88—89° gefunden; nach unseren Versuchen liegen die Eutektika bei 28 und 73,5 % Oxybenzaldehyd und schmelzen bei 90°. Die Schmelzpunktskurve verläuft etwa $1^1/_2$—2° höher als die Erstarrungskurve nach Kremann. Das vorliegende Auftau–Schmelzdiagramm unterscheidet sich von dem vorangehenden dadurch, daß die Auftaukurve in dem abgeflachten Kurventeil nicht mit der Schmelzpunktskurve zusammenfällt, sondern 3—4° tiefer parallel mit ihr verläuft. Diese Erscheinung wird dadurch verursacht, daß der Oxybenzaldehyd keinen scharfen Schmelzpunkt besaß, sondern 5° vor dem Durchschmelzen auftaute. Das vorliegende Diagramm ist also zugleich ein anschauliches Beispiel für die Veränderungen, die das Auftau–Schmelzdiagramm erfährt, wenn die Ausgangsstoffe keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. In allen diesen Fällen, für die wir zahlreiche Beispiele anführen könnten, fallen in den eutektischen Punkten und bei dem Mischungsverhältnis homogen schmelzender Verbindungen Auftaupunkt und Schmelzpunkt nicht zusammen.

Der m-Oxybenzaldehyd wurde aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet; trotz mehrmaliger Wiederholung der Operation konnte

[1]) R. Kremann u. K. Pogantsch, Monatsh. 44, 170 (1923).

der Schmelzpunkt nicht über 100—105° gesteigert werden. Über die Reinigung der Pikrinsäure siehe bei 5. Die Schmelzen wurden im Röhrchen hergestellt.

Gew.-Proz. Oxybenzaldehyd .	0,0	13,6	19,2	24,0	30,0	39,3	49,7
	59,3	66,7	80,1	84,8	90,5	100,0	
Auftaupunkt	121,0	87,0	87,0	87,0	87,0	86,0	86,0
	86,5	86,0	86,0	86,0	86,5	100,0°	
Schmelzpunkt	122,0	108,0	102,0	96,0	90,5	90,5	90,0
	89,5	90,5	95,0	98,0	100,5	105,0°.	

Da eine Verbindung von 1 Mol. Oxybenzaldehyd : 1 Mol. Pikrinsäure bei 35% Oxybenzaldehyd innerhalb der horizontalen Strecke liegt, schließt Kremann auf das Vorliegen einer Molekülverbindung dieser Zusammensetzung. Wie wir in Abb. 14 angemerkt haben, liegen jedoch noch verschiedene andere Kombinationen beider Moleküle in dem abgeflachten Mittelstück der Kurve, so daß wir in diesem Falle auch mittels der Auftau–Schmelzkurve keine Antwort über die Zusammensetzung der Verbindung erhalten.

11. Antipyrin : Hydrochinon (H. u. K.).

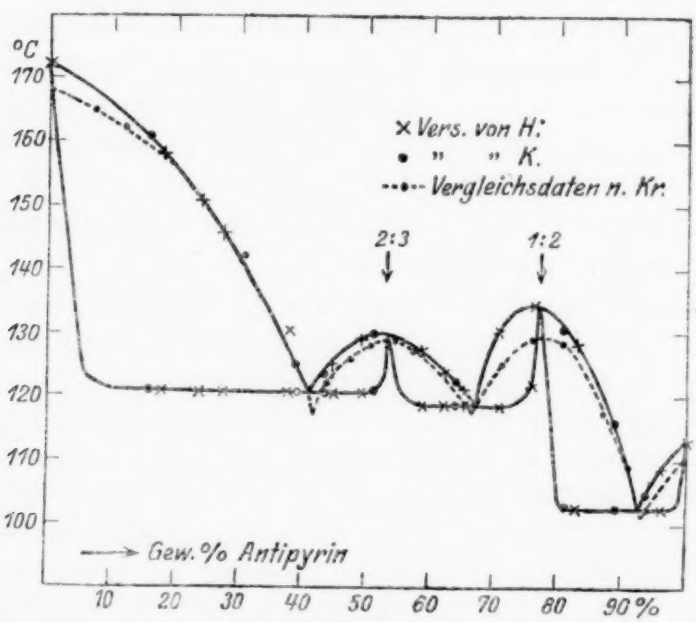


Abb. 15.

Für das Auftreten zweier homogen schmelzender Verbindungen verschiedener Zusammensetzung betrachten wir nur

ein einziges Beispiel, das zeigt, wie auch hier die Auftau–Schmelzkurve ein klares Bild der obwaltenden Verhältnisse gibt. Kremann und Haas[1]) fanden in dem System Antipyrin : Hydrochinon zwei durch homogene maximale Schmelzpunkte von rund je 129° ausgezeichnete Verbindungen der Zusammensetzung 2 : 1 und 2 : 3; die drei Eutektika lagen bei 93,5% Antipyrin und 101°, bei 66% Antipyrin und 118°, sowie bei 41,5% Antipyrin und 116,5°. Von Patein und Dufau[2]) wurde auf präparativem Wege eine Verbindung von 2 Mol. Antipyrin mit 1 Mol. Hydrochinon mit dem Schmelzpunkt 127—128° dargestellt. Das Auftau–Schmelzdiagramm erweist eindeutig die Existenz der beiden von Kremann angegebenen Verbindungen, von denen die eine (2 : 3) bei 130°, die andere (2 : 1) dagegen bei 134° schmilzt. Die Eutektika liegen nach unseren Versuchen bei 93, 67 und 41% Antipyrin und schmelzen bei 102,5°, 118,5° und 120,5°. Die Auftaukurve weist jeweils scharf auf die Lage der Verbindung bei 77,2 und 53,0 Gew.-Proz. Antipyrin hin.

Das Antipyrin wurde gereinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol; Hydrochinon wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser, unter Zusatz von schwefliger Säure, rein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen; die antipyrinreichen Schmelzen erstarrten im Exsiccator erst nach einiger Zeit.

Gew.-Proz. Antipyrin .	0,0	15,8	17,5	23,5	27,3	37,4	38,6
	43,5	44,7	49,2	50,6	58,3	62,0	63,8
	65,1	70,4	70,9	76,0	80,2	82,8	89,0
	89,5	93,7	95,8	100,0			
Auftaupunkt	171,5	121,0	120,5	120,5	120,5	120,5	120,5
	120,5	120,5	120,5	120,5	118,5	118,5	118,5
	118,5	118,5	118,5	122,0	103,0	102,0	102,5
	102,5	102,5	102,0	112,0°			
Schmelzpunkt	172,0	161,0	158,0	151,0	146,0	130,0	125,0
	123,5	125,0	129,0	129,5	127,5	124,0	122,5
	121,0	130,5	130,5	134,0	130,5	128,0	116,0
	115,5	104,5	109,0	113,0°.			

[1]) R. Kremann u. O. Haas, Monatsh. **40**, 164 (1919).

[2]) G. Patein u. E. Dufau, Compt. rend. **121**, 533 (1895); J. **1895**, 2270; Chem. Zentralbl. **1895**, II, 963; Bull. soc. chim. [3] **15**, 173 (1896).

III.

Systeme zweier Stoffe, die eine inhomogen schmelzende Verbindung bilden.

Diesen Fall haben wir an mehreren Beispielen studiert, da die Auftau–Schmelzmethode besonders für die Untersuchung derartiger Systeme wesentliche Vorteile vor der thermischen Analyse zu bieten schien, indem die Auftaukurve eindeutig die Lage des verdeckten Maximums der Schmelzkurve kennzeichnet.

12. Acetamid : Salicylsäure (H.).

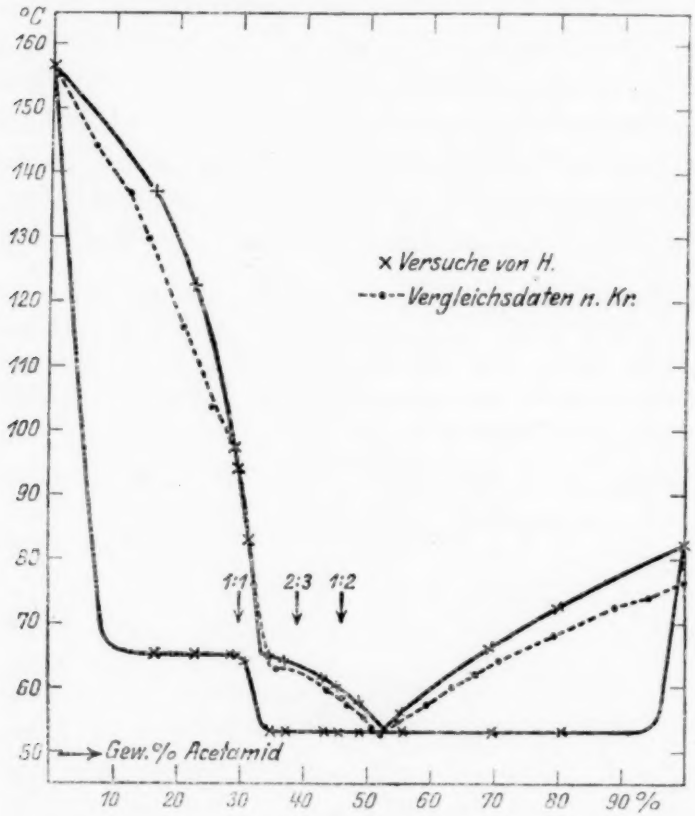


Abb. 16.

In dem System Acetamid : Salicylsäure liegt das der Verbindung entsprechende verdeckte Maximum nur $3^1/_2{}^0$ von dem Umwandlungspunkt entfernt, dennoch läßt der Verlauf der Auftaukurve erkennen, daß eine inhomogen schmelzende Verbindung der Zusammensetzung 1 : 1 vorliegt. Das System

wurde von Kremann und Auer[1]) untersucht; der Umwandlungspunkt wurde bei 63° und 35 Gew.-Proz. Acetamid gefunden, das Eutektikum bei 52,2° und 52% Acetamid. Nach der Zeitabkühlungsmethode konnten zwar die eutektischen Haltezeiten, aber, infolge starker Verzögerungserscheinungen in der sekundären Abscheidung der Verbindung, nicht die der Umwandlung bei 63° entsprechenden Haltepunkte ermittelt werden. Die Umwandlungstemperatur ließ sich daher nur aus dem Schnittpunkt der beiden Äste der Erstarrungskurve ableiten; als Zusammensetzung der Verbindung ergab sich als wahrscheinlichstes Verhältnis 1 : 1, da das einer Verbindung der Zusammensetzung 2 : 1 entsprechende Mischungsverhältnis mit 46,1% Acetamid bereits auf dem absteigenden Ast der Erstarrungskurve liegt.

Nach unseren Versuchen liegt das Eutektikum bei 52,5% Acetamid und 53°, der Umwandlungspunkt bei 33,3% Acetamid und 65°. Die Auftaukurve weist auf das Vorliegen einer Verbindung der Zusammensetzung 1 : 1 bei 30% Acetamid hin.

Acetamid wurde durch Destillation rein erhalten; die Salicylsäure wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die Schmelzen wurden im Röhrchen hergestellt.

Gew.-Proz. Acetamid .	0,0	16,8	23,1	28,9	29,3	30,9	34,6	37,1
	43,1	45,5	48,7	55,3	69,6	80,3	100,0	
Auftaupunkt	156,0	65,0	65,0	65,0	65,0	64,0	53,0	53,0
	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	80,5°	
Schmelzpunkt	156,5	137,0	122,0	97,0	94,0	83,0	65,0	64,0
	61,5	60,0	58,0	56,0	66,0	72,0	82,0°.	

13. Anthracen : Pikrinsäure (K.).

Ein ähnliches Bild zeigt das System Anthracen : Pikrinsäure, das von Kremann[2]) untersucht wurde. Die Komponenten bilden eine inhomogen schmelzende Verbindung der Zusammensetzung 1 : 1; der Umwandlungspunkt wurde von Kremann bei 141° und 56,8 Mol.-Proz. Pikrinsäure, das Eutektikum bei 86% und 109° gefunden. Nach unseren Versuchen liegt der Umwandlungspunkt bei 141° und 56 Mol.-Proz. Pikrinsäure, das Eutektikum bei 110° und 88 Mol.-Proz. Pikrinsäure.

[1]) R. Kremann u. A. Auer, Monatsh. **39**, 466 (1918).
[2]) R. Kremann, Monatsh. **26**, 143 (1905).

Dieses Beispiel läßt bereits deutlicher erkennen, wie die Auftaulinie in der Höhe der Schmelztemperatur des Eutektikums über die Lage des Umwandlungspunktes hinausgeht und erst kurz vor der Lage der äquimolekularen Verbindung zu der Umwandlungstemperatur ansteigt.

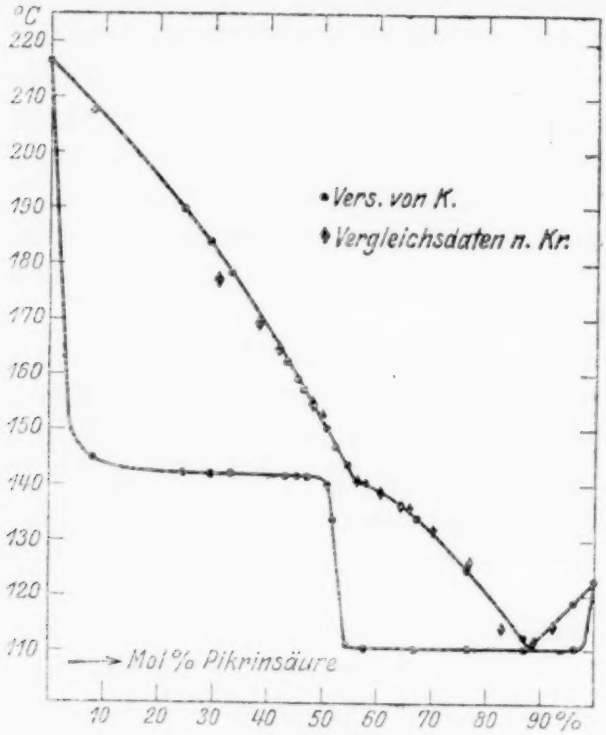


Abb. 17.

Die Verbindung ist, auf präparativem Wege dargestellt, bereits lange bekannt und wurde von J. Fritzsche[1]), Th. Anderson[2]), M. Berthelot[3]), C. Graebe[4]) und R. Behrend[5]) beschrieben. Während jedoch Fritzsche als Schmelzpunkt der Verbindung etwa 170° angibt, wurde der Schmelzpunkt von Graebe bei 138°, von Behrend bei 139° (aus Alkohol)

[1]) J. Fritzsche, dies. Journ. [1] **73**, 286 (1858); Ann. Chem. **109**, 249 (1859).

[2]) Th. Anderson, Ann. Chem. **122**, 300 (1862).

[3]) M. Berthelot, Bull. soc. chim. [2] **7**, 33 (1867); Ann. chim. [4] **12**, 183 (1867).

[4]) C. Graebe, Ann. Chem. **163**, 365 (1872).

[5]) R. Behrend, Z. f. phys. Chem. **15**, 186 (1894).

gefunden. Diese Angaben stimmen mit unseren und Kremanns Versuchen nicht überein; nach Kremann liegt der Schmelzpunkt bei 152,5—153°, nach den Ergebnissen des Auftau–Schmelzdiagramms bei 151,8°; Auftaupunkt 141°.

Das Anthracen wurde sublimiert und darauf aus Benzol umkrystallisiert; bezüglich der Pikrinsäure siehe bei 5. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen. Trotz der tiefroten Farbe ließen sich die Beobachtungen unschwer durchführen.

Gew.-Proz. Pikrinsäure	0,0	10,1	29,6	34,9	38,8	49,6	51,6	52,7
	56,8	58,1	60,3	63,5	72,3	80,7	89,8	97,1	100,0
Mol.-Proz. Pikrinsäure	0,0	8,0	24,6	29,4	33,0	43,3	45,3	46,4
	50,5	51,9	54,2	57,5	67,0	76,5	87,3	96,3	100,0
Auftaupunkt	216,0	144,5	142,0	141,5	142,0	142,0	141,0	141,0
	140,5	134,0	110,5	110,5	109,5	110,0	110,0	110,5	122,0°
Schmelzpunkt . . .	216,5	207,5	190,0	184,0	178,0	162,0	159,0	157,5
	150,5	146,5	143,5	140,5	134,0	125,0	112,5	118,5	122,5°.

14. p-Dinitrobenzol : α-Naphthylamin (K.).

Es wurden nun einige Fälle aufgesucht, in denen der Umwandlungspunkt sehr weit von der Lage der Verbindung entfernt ist.

Als erstes Beispiel untersuchten wir das System p-Dinitrobenzol : α-Naphthylamin, in dem nach Kremann und Grasser[1]) der schwach ausgeprägte Umwandlungspunkt bei 81,8° und 64 Gew.-Proz. α-Naphthylamin liegt, während einer Verbindung 1 : 1 = 46 %, einer Verbindung 1 : 2 = 63 % Naphthylamin entsprechen. Aus Analogiegründen — schreibt Kremann — „dürfen wir auf die Existenz einer äquimolaren Verbindung schließen, wenngleich es unwahrscheinlich, nicht aber ausgeschlossen erscheint, daß hier eventuell eine Verbindung aus 1 Mol. p-Dinitrobenzol und 2 Mol. α-Naphthylamin vorliegen könnte. Infolge der kurzen Dauer der Haltpunkte[2]) der Umwandlungserscheinung bei 81,8° konnte eine Entscheidung über diese Frage durch Vergleichung dieser Haltpunkte[2]) bei verschiedenen Mischungen nicht durchgeführt werden.“ Im Gegensatz hierzu gibt das Auftau–Schmelzdiagramm eindeutig zu erkennen, daß von den drei möglichen Verbindungen 1 : 1,

[1]) R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh. 37, 741 (1916).

[2]) Gemeint sind die Haltezeiten.

2 : 3[1]) und 1 : 2, die der Verlauf der Erstarrungskurve zuläßt, nur die äquimolekulare in Betracht kommt, da die Auftaukurve scharf auf deren Lage im Diagramm hinweist. Das Eutektikum fanden wir, in Übereinstimmung mit den Angaben von Kremann und Grasser, bei 87,5% Naphthylamin und 40°, den Umwandlungspunkt bei 81° und 63,5% Naphthylamin.

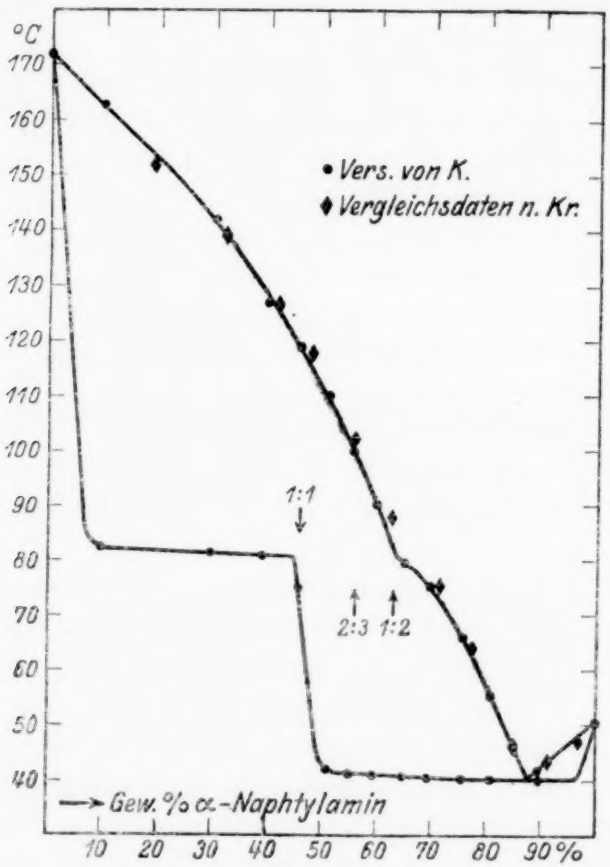


Abb. 18.

p-Dinitrobenzol wurde aus Alkohol, α-Naphthylamin aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Schmelzen wurden im Röhrchen hergestellt.

Gew.-Proz. α-Naphthylamin .	0,0	9,5	30,0	39,5	45,3	50,9	54,9
	59,6	64,7	69,4	75,3	80,4	89,3	100,0
Auftaupunkt	170,5	82,0	81,5	80,5	75,0	41,5	41,0
	41,0	40,5	40,5	40,0	40,0	40,0	49,0°
Schmelzpunkt	172,0	162,5	142,0	127,0	119,0	110,5	100,0
	90,0	79,5	75,5	66,0	55,0	41,5	50,0°.

[1]) Bei 56,1% Naphthylamin.

15. p-Dinitrobenzol: β-Naphthylamin (K.).

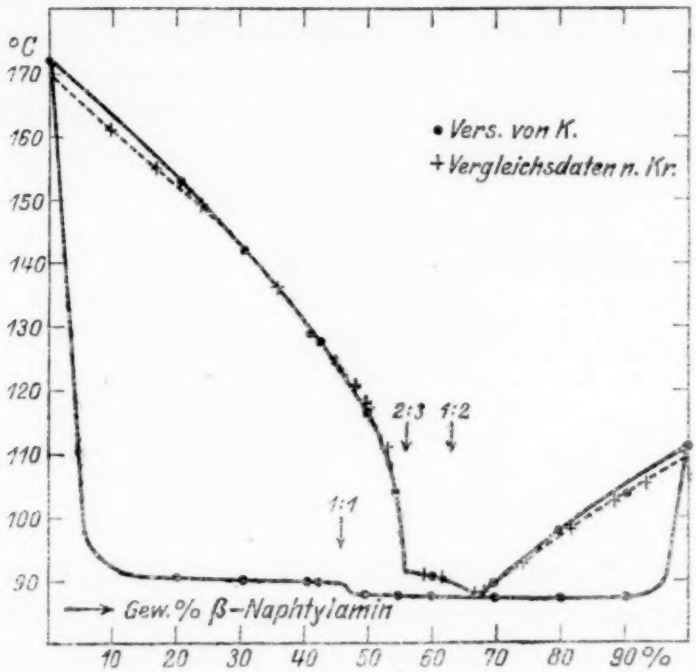


Abb. 19.

Das System p-Dinitrobenzol: β-Naphthylamin bietet deshalb besonderes Interesse, weil in ihm der Umwandlungspunkt nur wenige Grad höher liegt als das Eutektikum, so daß der äquimolekularen Verbindung ein außerordentlich stark abgeflachtes Maximum auf der Verlängerung des mittleren Astes der Erstarrungskurve zukommt. Der in diesem Falle sehr deutlich ausgeprägte Umwandlungspunkt liegt nach der Untersuchung von Kremann und Grasser[1]) bei 91° und 56% Naphthylamin und macht sich auch bei naphthylaminärmeren Gemischen in den Abkühlungskurven durch Haltepunkte bei dieser Temperatur bemerkbar. Da das der Verbindung von der Zusammensetzung 1:2 (63% Naphthylamin) entsprechende Mischungsverhältnis bereits am absteigenden Ast der Erstarrungskurve der Verbindung liegt, schließt Kremann auf Äquimolekularität der Verbindung. In Betracht gezogen werden könnte allerdings noch das Verbindungsverhältnis 2:3, das mit einem Gehalt von 56,1% Naphthylamin mit dem Umwandlungs-

[1]) R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh. 37, 740 (1916).

punkt gerade zusammenfallen würde. Die Auftaukurve läßt auch in diesem Falle eindeutig erkennen, daß der Verbindung äquimolekulare Zusammensetzung zukommt. Nach unseren Versuchen liegt der Umwandlungspunkt bei 91,2° und 56% Naphthylamin, das Eutektikum bei 67% Naphthylamin und 87°.

Über die Reinigung des β-Naphthylamins siehe bei 2., über die des p-Dinitrobenzols bei 14. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. β-Naphthylamin .	0,0	20,5	30,7	41,0	42,3	49,5
	54,6	59,9	69,6	80,0	90,3	100,0
Auftaupunkt	170,5	90,5	90,0	89,5	89,5	88,0
	87,5	87,5	87,0	87,0	87,5	109,5°
Schmelzpunkt	172,0	153,0	142,0	128,5	127,5	116,5
	104,0	91,0	89,5	98,0	103,5	111,0°.

16. Carbazol : 1,2,4,6-Trinitrotoluol (K.).

In dem System Carbazol: α-Trinitrotoluol ist der Umwandlungspunkt sehr schwach ausgeprägt und konnte auch durch thermische Effekte beim Abkühlungsvorgang nicht bestätigt werden; er ergibt sich lediglich aus dem Schnittpunkt zweier Äste der Erstarrungskurve zu 140° bei 69% Trinitrotoluol. „Demgemäß erscheint es nicht möglich" — äußert sich Kremann[1]) —, „aus dem Maximum der Haltzeiten bei 140° die Zusammensetzung der Verbindung nachzuweisen. Aus Analogiegründen dürfen wir annehmen, daß es sich auch hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt. Durch extrapolatorische Verlängerung der Löslichkeitskurve der Verbindung gelangt man auch zu einem Maximum bei dieser Zusammensetzung."

Der äquimolekularen Verbindung entspricht ein Trinitrotoluolgehalt von 57,6%. Nun wurde aber von Ciusa und Vecchiotti[2]) neben dieser Verbindung noch eine Molekülverbindung beider Komponenten im Verhältnis 2:3 beschrieben, die auf präparativem Wege erhalten worden war. Die Existenz dieser Verbindung, die 67,1% Trinitrotoluol enthält, ist nach der Erstarrungskurve von Kremann und Strzelba nicht aus-

[1]) R. Kremann u. H. Strzelba, Monatsh. 42, 176 (1921).

[2]) R. Ciusa u. L. Vecchiotti, Gazz. chim. 43, II, 95 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1137.

geschlossen; das hypothetische Maximum läge dann etwa 2° vom Umwandlungspunkt entfernt.

Das Auftau–Schmelzdiagramm erweist dagegen eindeutig, daß die äquimolekulare Verbindung beider Komponenten vorliegt; für die Existenz der zweiten Verbindung bestehen keine Anzeichen. Für die präparativ dargestellte Verbindung der

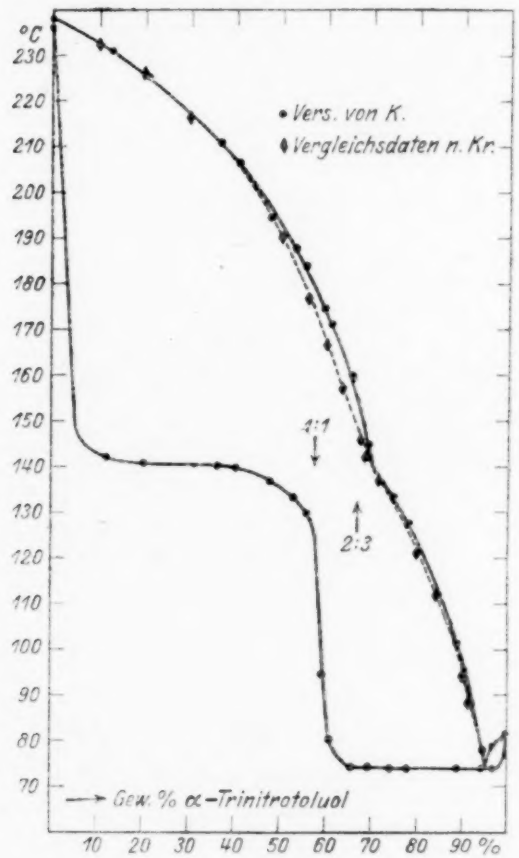


Abb. 20.

Zusammensetzung 1 : 1 wird angegeben[1]), daß sie bei 140° zu schmelzen beginnt, aber bei 200° noch nicht vollständig geschmolzen sei. Erstere Angabe stimmt mit Kremanns und unseren Ergebnissen überein; die Verbindung muß aber bei 178° (nach Kremann 175°) vollkommen durchgeschmolzen sein. Die Verbindung 2-Carbazol : 3-Trinitrotoluol soll bei 160°

[1]) R. Ciusa u. L. Vecchiotti, a. a. O.

schmelzen. Tatsächlich schmilzt ein Gemenge beider Stoffe, das diesem Verbindungsverhältnis entspricht, nach unserer Schmelzpunktskurve bei etwa 155°; es ist daher anzunehmen, daß es sich nicht um eine einheitliche Verbindung handelt.

Nach unseren Versuchen liegt der Umwandlungspunkt bei 140° und 70% Trinitrotoluol, das Eutektikum bei 73,5° und 95,5% Trinitrotoluol. Die Auftaukurve fällt in diesem Falle bereits etwa 17° vor der Lage der Verbindung ganz allmählich ab, um bei der Zusammensetzung der Verbindung schroff zum Schmelzpunkt des Eutektikums abzustürzen.

Das Carbazol ließ sich durch Sublimation reinigen, das Trinitrotoluol wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Schmelzen wurden im Schälchen hergestellt, nur bei den carbazolreichen Gemischen im Röhrchen. Die Farbe der Schmelzen ist rot.

Gew.-Proz. Trinitrotoluol	0,0	12,1	20,3	36,3	40,2	47,7	53,1
	55,6	59,4	60,9	65,8	69,6	74,8	78,1
	88,7	94,6	96,8	100,0			
Auftaupunkt	237,0	142,0	140,5	140,0	139,5	136,0	133,5
	129,5	94,5	80,0	74,0	74,0	73,5	73,5
	74,0	73,5	73,5	80,5°			
Schmelzpunkt	238,0	230,5	225,5	211,0	206,5	194,5	188,0
	184,0	174,5	171,5	160,0	145,0	133,5	127,5
	101,5	78,0	89,0	81,0°.			

Bonn, im Juli 1925.